# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 3 NOVEMBRE 1952.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.


---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les mesures à prendre pour réagir contre la décadence de la culture du Poivrier en Indochine* (*au Cambodge et dans la Cochinchine austro-occidentale*). Note de M. **Auguste Chevalier.**

M. Hubert Barat, Maître de Recherches des Laboratoires des Services de l'Agriculture Outre-Mer, m'a demandé de présenter à l'Académie des Sciences un Mémoire : Étude sur le dépérissement des Poivrières en Indochine [1], publié récemment dans *Archives des Recherches agronomiques au Cambodge, au Laos et au Viet-Nam*. Je le ferai d'autant plus volontiers que je me suis occupé autrefois de l'étude biologique de cette culture quand je voyageais en Extrême-Orient en 1913-1914 et en 1917-1919 [2].

A cette époque, le Poivrier (*Piper nigrum* L.) était une des cultures les plus intéressantes du Cambodge et des régions voisines. On exportait de l'Indochine en France de 3 500 à 5 000 t de poivre par an. Cela permettait de fournir à la métropole et à toutes nos colonies le poivre nécessaire. Déjà la production était en décadence, mais la situation n'était pas aussi alarmante qu'elle est aujourd'hui. Elle était encore de près de 4 000 t par an de 1931 à 1939.

La situation est aujourd'hui catastrophique. Une maladie de dépérissement sévit surtout à l'Ouest (région de Kampot). Elle est apparue d'abord sur des vieilles plantations négligées. Les plants mouraient comme s'ils avaient souffert d'un excès d'eau. Elle se répandit surtout lors du coup de force des Japonais en 1945. Les plants de remplacement mouraient

---

(1) Brochure in-4°, 92 pages. Travail exécuté par M. H. Barat avec la collaboration de Buu De, Tran van Ngo, Tong Viet Ban et l'aide de M. Nguyen Van Son et de Mmes Lu Thi Quoi et Nguyen Thi Mai.

(2) *Le Poivrier et sa culture en Indochine* in *Publications de l'Agence Économique de l'Indochine*, **12**, 1925, 31 pages et 3 planches.

généralement avant d'entrer en production (H. Barat). La mortalité fut d'abord signalée par l'agronome Roule. On songea d'abord à lutter en enrichissant le sol en potasse, en acide phosphorique et en azote; on lutta contre les changements d'acidité du sol. On traita les plantes par des anticryptogames, car on avait remarqué dans le sol ou sur les Poivriers des Champignons (des *Fusarium*, *Phytophtora*, *Nectria*, *Pythium*, *Botryodiplodia*, *Glomerella*). On traita le sol par de la bouillie bordelaise. On a lutté aussi contre l'excès d'eau par le drainage. La lutte contre les insectes piqueurs de la tige ou contre les cochenilles a été aussi tentée sans grands résultats.

On a observé aussi des plants atteints de chlorose en mosaïque qui peut être transmise à de jeunes plants. La présence d'un virus, dit M. Barat, est donc très probable. La pourriture envahit aussi les tiges. Parfois les feuilles sont déformées, les nœuds des boutures se racinent difficilement. On a observé aussi une maladie bactérienne. En certains endroits, la production est réduite de plus de 50 % et une grande partie des plantations sont très menacées.

La plupart des affections constatées sur les Poivriers en Indochine s'observent aussi en divers pays et spécialement en Indo-Malaisie, notamment à Sumatra. Les poivrières succombent dans tout l'Extrême-Orient et c'est ce qui explique les hauts prix qu'atteint aujourd'hui le poivre sur tous les marchés du monde.

Une station expérimentale a été créée à Kep en 1948, mais les résultats qu'on a obtenus dans la lutte contre les maladies de dépérissement sont encore bien faibles. Aussi M. H. Barat remarque dans ses conclusions que les pays d'Extrême-Orient ne sont malheureusement pas en état actuellement de résoudre rapidement les problèmes techniques que pose la reconstitution des poivrières. Le mal est si grave que l'on propose de développer cette culture concurremment dans d'autres territoires de l'Union française, sous des climats et sur des sols qui conviendraient.

Ayant étudié autrefois au Cambodge les conditions dans lesquelles se faisait alors la culture du Poivrier, je crois devoir apporter quelques observations qui permettraient d'apporter peut-être quelques améliorations à la situation présente.

Le *Piper nigrum* est une liane subligneuse, épiphyte, à racines adventives fixées aux nœuds, formant des sortes de ventouses et s'attachant aux arbres supports à la manière du Lierre. Il vit à l'état sauvage dans les grandes forêts vierges de l'Indo-Malaisie entre 15° Sud et 15° Nord. A la base, des longues racines s'enfoncent dans un sol ordinairement riche en humus et en débris végétaux; les racines aériennes sont fixées sur les écorces dont elles utilisent aussi l'humus qui s'y est accumulé, apporté par les pluies qui lavent la cime de l'arbre et aussi par les insectes et autres petits animaux arboricoles.

En culture les conditions de vie du Poivrier sont toutes différentes. C'est la culture la plus compliquée et la plus délicate que nous ayons observée au cours de nos voyages. Elle demande des soins intelligents et un travail incessant. C'étaient, à l'époque de mes prospections, des ouvriers chinois spécialisés, originaires d'Haïnan, ceux-ci étaient seuls aptes à ce travail minutieux. Pour entretenir une plantation il fallait quatre coolies par hectare et un caporal chinois pour les surveiller et les guider. Il faut planter sur un bon terrain, à sol profond et frais, argilo-siliceux, aussi riche que possible en humus et en potasse. Chaque année après la récolte, on apportait à chaque pied 6 à 8 paniers d'un mélange en parties égales de terre vierge, prise dans des carrières, et de terreau riche en potasse, souvent mélangé de cendres d'arbres. Enfin, on employait aussi un engrais spécial qu'on trouvait sur la côte. C'étaient des carapaces de crevettes réduites en poudre. Cette poudre était répandue à raison de 150 g par pied, à trois ans; on la portait à 500 ou 600 g par pied et par an quand les lianes étaient en rapport. On apportait aussi parfois de la terre vierge prise dans la grande forêt en la prenant à la surface ou en creusant des trous dans des sols jamais cultivés. Une poivrière bien entretenue pouvait durer 80 ans. Aujourd'hui les poivrières âgées de 20 ans sont déjà épuisées. Constatant le renouvellement des fumures spéciales et l'apport de terres nouvelles vierges, on se demande si le Poivrier n'aurait pas besoin d'oligo-éléments variés, souvent inexistants dans les sols épuisés et qu'il faut aller chercher dans les terres vierges ou dans les cendres de bois ou de carapaces de crevettes.

Notre confrère, M. Gabriel Bertrand, qui a montré naguère que des betteraves malades pouvaient être rétablies par l'apport d'un oligo-élément, le bore pourrait sans doute nous renseigner sur l'apport probablement utile de certains oligo-éléments qui conviendraient pour rétablir un bon milieu favorable pour la culture des Poivriers.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur une interprétation de la méthode des différences finies qui peut fournir des bornes supérieures ou inférieures.* Note (*) de M. **Georges Polya**.

Méthode simple pour passer d'une équation différentielle à une équation aux différences finies correspondante, de manière qu'une quantité importante définie par la première équation ait une relation d'inégalité claire avec la valeur approchée fournie par la seconde.

1. La remarque générale qui fait l'objet de cette Note sera mieux comprise si nous l'appliquons à un cas relativement concret. Pour le calcul théorique de

(*) Séance du 13 octobre 1952.

la rigidité en torsion P d'une barre élastique dont la section droite est un domaine plan donné D (simplement connexe) il faut chercher une fonction $u$ qui s'annule sur la frontière de D et qui satisfasse à l'équation

$$u_{xx} + u_{yy} + 2 = 0, \tag{1}$$

à l'intérieur de D. Alors

$$2\iint_D u\,dx\,dy = P. \tag{2}$$

Pour le calcul pratique on divise le plan en carrés égaux de côté $h$ par des droites parallèles aux axes de coordonnées. On remplace D par un domaine $D^\star$ qui est un assemblage d'un nombre fini de carrés, la fonction $u(x, y)$ par un nombre fini de valeurs $u_{ij}$ et l'équation différentielle (1) par l'équation aux différences finies

$$\frac{u_{i+1,j} + u_{i,j+1} + u_{i-1,j} + u_{i,j-1} - 4u_{ij}}{h^2} + 2 = 0, \tag{1*}$$

valable aux points $(ih, jh)$ intérieurs à $D^\star$; si $(ih, jh)$ est sur la frontière de $D^\star$ on met $u_{ij} = 0$. On détermine ainsi les $u_{ij}$ et l'on regarde

$$2h^2\sum_{D^\star} u_{ij} \tag{2*}$$

comme une « valeur approchée » de P. Mais ce procédé usuel ne nous fait voir aucune relation claire et simple entre (2*) et P ou $P^\star$, la rigidité en torsion de $D^\star$.

2. Pour obtenir une telle relation rappelons que

$$P^\star \geqq \frac{4\left(\iint_{D^\star} f\,dx\,dy\right)^2}{\iint_{D^\star} (f_x^2 + f_y^2)\,dx\,dy}, \tag{3}$$

où $f$ est une fonction continue (arbitraire) qui s'annule sur la frontière de $D^\star$ et possède des dérivées $f_x$ et $f_y$ continues et bornées en $D^\star$ sauf peut-être sur certaines courbes simples. Pour obtenir une fonction $f$ utile, mettons $f(ih, jh) = u_{ij}$ en posant $u_{ij} = 0$ sur la frontière de $D^\star$ et laissant $u_{ij}$ indéterminé à l'intérieur de $D^\star$. Divisons chaque carré appartenant à $D^\star$ par la diagonale de pente 1 en deux triangles. La valeur de $f$ est prescrite aux trois sommets de chaque triangle : faisons *$f$ coïncider dans le triangle avec la fonction linéaire déterminée par les valeurs aux sommets.* Cette fonction $f$, représentée par une surface polyédrique aux facettes triangulaires, est continue et admissible dans l'inégalité (3) dont le second membre devient ainsi une fonction des $u_{ij}$ : cherchons-en le *maximum*. Ce maximum est atteint si les $u_{ij}$ satisfont à (1*) et sa valeur est donnée par (2*) qui fournit ainsi *une borne inférieure de* $P^\star$. Si D contient $D^\star$, $P \geqq P^\star$ et (2*) donne *a fortiori* une borne inférieure pour P.

3. Mais c'est un peu par hasard que le procédé usuel donne une valeur approchée qui soit en relation si claire et simple avec la valeur cherchée. En cherchant les valeurs caractéristiques $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ d'une membrane vibrante dont D est la position d'équilibre nous sommes amenés par la méthode du n° 2 à remplacer l'équation différentielle

$$u_{xx} + u_{yy} = -\lambda u \tag{4}$$

par l'équation aux différences finies

$$\frac{u_{i+1,j} + u_{i,j+1} + u_{i-1,j} + u_{i,j-1} - 4u_{ij}}{h^2} = -\lambda \frac{6u_{ij} + u_{i+1,j} + u_{i+1,j+1} + u_{i,j+1} + u_{i-1,j} + u_{i-1,j-1} + u_{i,j-1}}{12}, \tag{4*}$$

tandis que le procédé usuel choisit $-\lambda u_{ij}$ comme second membre. Mais (4*) a une propriété que l'approximation usuelle n'a sûrement pas : si le nombre des points $(ih, jh)$ intérieurs à $D^*$ est $n$, (4*) fournit $n$ valeurs $\lambda'_1, \lambda'_2, \ldots, \lambda'_n$ telles que

$$\lambda^*_1 \leq \lambda'_1, \quad \lambda^*_2 \leq \lambda'_2, \quad \ldots, \quad \lambda^*_n \leq \lambda'_n; \tag{5}$$

où $\lambda^*_1, \lambda^*_2, \ldots$ sont les valeurs caractéristiques de la membrane vibrante dont la position d'équilibre est $D^*$. On sait que $\lambda_1 \leq \lambda^*_1$, $\lambda_2 \leq \lambda^*_2, \ldots$ si D contient $D^*$. (Les trois systèmes $\lambda_k$, $\lambda^*_k$, $\lambda'_k$ sont supposés numérotés en ordre croissant.) Évidemment, il y a encore bien d'autres problèmes intéressant les ingénieurs ou les physiciens auxquels la méthode esquissée peut être appliquée sans difficulté. Je me réserve d'exposer ailleurs quelques applications et certaines modifications de la méthode.

BIOGÉOGRAPHIE. — *La répartition du complexe trichoniscoïde (Isopodes terrestres) et les théories géologiques.* Note de M. **Albert Vandel**.

La disposition actuelle des terres et des mers ne permet pas de rendre compte, ainsi qu'il a été dit dans une Note précédente [1], de la répartition des Isopodes terrestres appartenant au complexe trichoniscoïde. Il convient d'invoquer, pour l'expliquer, une distribution tout autre des éléments de la croûte terrestre. Les géniales conceptions de E. Suess, complétées par les théories de A. Wegener et de A. L. du Toit fournissent une solution simple et cohérente des répartitions observées.

Les thèses essentielles de A. L. du Toit [2], ou du moins celles auxquelles nous aurons recours, peuvent être résumées dans les quatre propositions suivantes :

---

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1332.

(2) *Our Wandering Continents*, Edinburgh and London, 1937.

1° Du Carbonifère à la fin du secondaire, les terres émergées sont rassemblées en deux vastes masses continentales : l'une septentrionale, la *Laurasie*, l'autre australe, le *Gondwana*. Une mer équatoriale les sépare, la *Téthys* qui, à ses deux extrémités, rejoint le Pacifique, l'Océan unique et primitif. La Laurasie elle-même est scindée en deux blocs continentaux, la *Laurentie* et l'*Asie*, par le géosynclinal de l'Oural qui a persisté de façon à peu près permanente du Carbonifère au Crétacé.

2° Au cours de l'époque secondaire, les masses continentales se fragmentent sous l'effet de longues cassures orientées du Nord au Sud, d'abord étroites, puis s'élargissant jusqu'à donner naissance aux grands océans actuels (arctique, atlantique et indien). Ainsi est née la géomorphologie actuelle, caractérisée par des alignements Nord-Sud, donc perpendiculaires aux dispositions structurales primitives. La dislocation du Gondwana s'est étendue sur de longues périodes géologiques. Le dernier fragment, le continent africano-brésilien, a subsisté jusqu'à la fin du secondaire; cependant, les mers crétaciques l'ont partiellement envahi et l'ont divisé en une province tropicale (Afrique occidentale et bouclier guyano-brésilien) et une province australe (Afrique du Sud et Patagonie).

3° Le Gondwana représente une masse stable dont l'histoire est relativement simple. Par contre, la Laurasie a connu d'innombrables vicissitudes que l'on retrouve inscrites dans sa morphologie si complexe.

4° Au cours des périodes géologiques, les masses continentales se sont déplacées par rapport aux pôles. Au Carbonifère, le pôle Sud occupe la région centrale du Gondwana et engendre sur ce continent un climat froid et pluvieux, générateur de lacs, de marais et de forêts humides.

Un étroit parallélisme ressort de la comparaison de ces conclusions purement géologiques et des données biogéographiques exposées dans une Note précédente [1].

1° La division du complexe trichoniscoïde en une série styloniscienne, propre à l'hémisphère austral, et une série trichoniscienne cantonnée dans l'hémisphère septentrional, correspond exactement à la répartition des terres à la fin du paléozoïque. L'existence quasi permanente du géosynclinal ouralien rend compte de l'absence complète de tout représentant du complexe trichoniscoïde en Asie (à l'exception de l'Asie Mineure).

2° L'existence du Gondwana explique de la façon la plus satisfaisante la distribution du genre *Styloniscus* dont l'aire de répartition couvre la totalité des terres australes, en dépit des immenses étendues océanes qui les séparent. L'installation, au Crétacé, de deux provinces, tropicale et australe, sur le continent africano-brésilien, rend compte de la genèse des genres *Styloniscus* (austral) et *Clavigeroniscus* (tropical). L'éclatement tardif du continent africano-brésilien est la raison pour laquelle certaines espèces se retrouvent *identiques*, des deux côtés de l'Atlantique : tel,

*Clavigeroniscus riquieri* découvert en Amérique centrale et retrouvé en Côte d'Ivoire. Tel est aussi le cas d'un autre Isopode qui, à vrai dire, ne fait point partie du complexe trichoniscoïde : *Rhyscotoïdes parallelus* qui peuple le Vénézuéla et l'Angola.

3° A la stabilité géologique du Gondwana fait pendant la faible variabilité de la série styloniscienne, en particulier celle du genre *Styloniscus* dont les espèces dispersées sur tout le pourtour de l'hémisphère austral, sont extrêmement voisines les unes des autres. Les variations très étendues de la série trichoniscienne s'accordent à l'instabilité de la Laurentie. Ainsi, l'évolution du vivant, phénomène historique, apparaît étroitement liée aux vicissitudes de son milieu et aux époques au cours desquelles elle s'est déroulée.

4° Le genre *Styloniscus* est né en un temps où le continent de Gondwana était homogène, c'est-à-dire vers la fin de l'époque primaire. Le Gondwana était alors soumis à un climat froid et humide déterminé par la position du pôle Sud situé en son centre. Passé le temps de leur genèse, les lignées phylétiques s'installent dans une relative stabilité, tant morphologique qu'écologique. Les représentants du genre *Styloniscus*, nés dans l'austère climat du Gondwana carbonifère sont aujourd'hui encore pour la plupart cantonnés dans les régions les plus froides et les plus humides de l'hémisphère austral (Patagonie, Nouvelle-Zélande, Tasmanie, îles Auckland, Campbell et Crozet). L'Afrique du Sud dont le climat méditerranéen est une conséquence du déplacement de ce continent vers le Nord a vu sa population styloniscienne émigrer vers les montagnes dans lesquelles on la trouve présentement réfugiée.

*Conclusions.* — Ainsi, lorsque la biogéographie s'appuie sur l'étude de groupes *terrestres*, reconnaissant une *origine ancienne* et possédant de *très faibles moyens de dispersion* (tels que les Planaires terricoles, les Oligochètes, les Onychophores, les Isopodes terrestres, les Coléoptères endogés, les Gastéropodes pulmonés, etc.), ses conclusions s'accordent de façon très exacte aux données géologiques et paléogéographiques. Il en va tout autrement lorsque le zoologiste s'adresse à des groupes d'origine récente et munis de puissants moyens de dispersion (tels que les Lépidoptères, les Oiseaux et les Mammifères).

M. Auguste Chevalier fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *Le Poivrier et sa culture en Indochine*, paru en 1925 dans le tome XII des *Publications de l'Agence économique du Gouvernement général de l'Indochine*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. Auguste Chevalier : *Étude sur le dépérissement des poivrières en Indochine*, par Hubert Barat, in *Archives des Recherches agronomiques au Cambodge, au Laos et au Viet-Nam*, n° 13.

## CORRESPONDANCE.

La « **Library of Congress** », de Washington, adresse à l'Académie une collection d'Ouvrages scientifiques.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le degré de saturation du calcul propositionnel implicatif à trois valeurs de Sobociński.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sobociński a posé ([1]) le problème suivant : un calcul propositionnel trivalent ayant deux valeurs désignées et, comme seul foncteur primitif, une certaine fonction d'implication, peut-il être formalisé, et s'il en est ainsi, quel sera le degré de saturation de la formalisation ? Si les valeurs sont 1, 2, 3, les valeurs désignées étant 1 et 2, alors la valeur de $X \rightarrow Y$ se détermine ainsi qu'il suit. Si X prend la valeur 3 ou que Y prenne la valeur 1, alors $X \rightarrow Y$ prend la valeur 1; si X et Y prennent toutes deux la valeur 2, alors $X \rightarrow Y$ prend la valeur 2, autrement $X \rightarrow Y$ prend la valeur 3. L'objet de cette Note est de démontrer le théorème suivant :

*Pour le calcul propositionnel implicatif de Sobociński, toute formalisation, saturée au sens faible, et n'ayant, comme règles de déduction, que la substitution et le modus ponens, a le degré de saturation* 3.

Supposons que nous ajoutions aux axiomes de la formalisation la formule $\Phi(X_1, \ldots, X_n)$, qui est une thèse du calcul propositionnel bivalent, mais qui n'est pas une thèse du système dont il s'agit. Soit $\Psi(Y_1, \ldots, Y_m)$ n'importe quelle autre formule du même genre et désignons par E l'ensemble $\{1, 3\}$. Soient $y_1, \ldots, y_m$ les valeurs de $Y_1, \ldots, Y_m$ respectivement.

Lemme 1. — *Si* $\Psi$ *prend la valeur* 3, *alors il existe* $i, j$ $(1 \leqq i \leqq m,\ 1 \leqq j \leqq m)$ *tels que* $y_i \in E$ *et que* $y_j = 2$.

Si $y_1, \ldots, y_m \in E$, alors la valeur de $\Psi$ appartient à E. Mais si, dans le tableau pour l'implication, nous substituons T, F à 1, 3 respectivement tout en omettant la valeur 2, nous obtiendrons le tableau pour le foncteur d'implication du calcul propositionnel bivalent. Donc, puisque $\Psi$ est une thèse du calcul propositionnel bivalent, sa valeur ne peut pas être 3 lorsque $y_1, \ldots, y_m \in E$. Si $y_1 = \ldots = y_m = 2$, il s'ensuit, en vertu du tableau pour l'implication, que $\Psi$ prend la valeur 2. Ainsi s'établit notre lemme.

---

(*) Séance du 27 octobre 1952.

([1]) *J. Computing Systems*, 1, 1952, p. 53.

LEMME 2. — *Si, en vertu d'un choix déterminé de valeurs pour* $Y_1, \ldots, Y_m$, $\Psi$ *prend la valeur* 3, *alors il existe une fonction propositionnelle* $\Lambda$ *telle que la formule* $\Lambda(Y_i, Y_j)$, *où* $i$ *et* $j$ *s'appliquent au lemme* 1, *devient démontrable et prend, en vertu de ce choix, la valeur* 3.

Supposons que lorsque $X_1, \ldots, X_n$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n$ respectivement, $\Phi$ prenne la valeur 3. Nous appliquons à $\Phi$ la règle de substitution ainsi qu'il suit. Lorsque $x_k = 1$ $(1 \leq k \leq n)$ nous substituons $Y_i \rightarrow Y_i$ à $X_k$, lorsque $x_k = 2$ nous substituons $Y_j$ à $X_k$, et lorsque $x_k = 3$ nous substituons $(Y_i \rightarrow Y_i) \rightarrow Y_j$ à $X_k$. Désignons la formule qui en résulte par $\Lambda(Y_i, Y_j)$. Donc $\Lambda$ est la formule requise.

Soit $w$ le nombre total des choix de valeurs pour $Y_1, \ldots, Y_m$ pour lesquels $\Psi$ prend la valeur 3. Soient $i_1, j_1, \ldots, i_w, j_w$ les valeurs correspondantes de $i, j$, et soient $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_w$ les fonctions $\Lambda$ correspondantes.

LEMME 3. — *Si* $\Psi$ *prend la valeur* 2, *alors* $y_1 = \ldots = y_m = 2$.

Nous établirons ce lemme en appliquant le principe de l'induction forte au nombre $r$ des variables d'énoncé (non pas nécessairement distinctes) qui se recontrent dans $\Psi$. Si $r = 1$, notre lemme s'établit aussitôt. Maintenant nous tenons le lemme comme établi pour $1, \ldots, r$ et nous l'établissons pour $r+1$. Alors $\Psi$ aura la forme $\Xi(Y_1, \ldots, Y_m) \rightarrow \zeta(Y_1, \ldots, Y_m)$ où ni $\Xi$ ni $\zeta$ ne contiennent plus de $r$ variables d'énoncé. Puisque $\Psi$ prend la valeur 2, il résulte, en vertu du tableau pour l'implication, que $\Xi$ et $\zeta$ prennent la valeur 2. Il résulte maintenant de notre hypothèse d'induction que toute variable d'énoncé qui se rencontre essentiellement dans $\Xi$ prend la valeur 2 et que toute variable d'énoncé qui se rencontre essentiellement dans $\zeta$ prend, elle aussi, la valeur 2. Mais chacune des variables $Y_1, \ldots, Y_m$ se rencontre essentiellement dans une, au moins, des formules $\Xi$, $\zeta$. Ceci achève la démonstration de notre lemme.

LEMME 4. — *La formule*

$$(A) \qquad \Lambda_1(Y_{i_1}, Y_{j_1}) \rightarrow (\ldots \rightarrow (\Lambda_w(Y_{i_w}, Y_{j_w}) \rightarrow \Psi(Y_1, \ldots, Y_m)) \ldots)$$

*prend toujours une valeur désignée.*

Si $\Psi$ prend la valeur 3, alors, en vertu du lemme 2, il existe $z$ $(1 \leq z \leq w)$ tel que $\Lambda_z(Y_{i_z}, Y_{j_z})$ prend la valeur 3. Donc (A) prend la valeur 1. Si $\Psi$ prend la valeur 2, alors, en vertu du lemme 3, $y_1 = \ldots = y_m = 2$. Il résulte maintenant, en vertu du tableau pour l'implication, que (A) prend la valeur 2. Si $\Psi$ prend la valeur 1, il résulte aussitôt, du tableau pour l'implication, que (A) prend la valeur 1. Ainsi s'établit notre lemme.

*Démonstration du théorème principal.* — Puisque notre formalisation est saturée au sens faible, il s'ensuit que (A) est démontrable. Mais il résulte du lemme 2 que les formules $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_w$ deviennent démontrables lorsqu'on ajoute $\Phi$ aux axiomes. En appliquant, $w$ fois, le modus ponens à $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_w$ et à (A) nous déduisons $\Psi$. Donc, en ajoutant $\Phi$ aux axiomes nous pouvons

déduire n'importe quelle thèse du calcul propositionnel implicatif bivalent. Mais il a été démontré ([2]) que toute formalisation, saturée au sens faible, de ce dernier système, est saturée au sens fort aussi. Ceci achève donc la démonstration.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Application de la relation qui donne l'original d'un déterminant à la résolution d'un type d'équations intégrales.* Note de **M. Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons le polynome en $x$

$$f(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1}x + a_n;$$

sa transformée de Carson s'écrit

$$\varphi(p) = \frac{n!}{p^n} + \frac{a_1(n-1)!}{p^{n-1}} + \ldots + \frac{a_{n-1}}{p} + a_n = n!\left[\frac{1}{p^n} + \frac{a_1}{n}\frac{1}{p^{n-1}} + \ldots + \frac{a_{n-1}}{n!}\frac{1}{p} + \frac{a_n}{n!}\right]$$

et en considérant $\varphi(p)$ comme un polynome en $1/p$, on peut écrire

$$\varphi(p) = (-1)^n n! \begin{vmatrix} -\frac{1}{p} & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{p} & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdots & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ -\frac{a_n}{n!} & -\frac{a_{n-1}}{(n-1)!} & \cdot & \ldots & -\frac{a_n}{n} & -\frac{a_1}{n}-\frac{1}{p} \end{vmatrix}.$$

Or, un résultat ([1]), dû à M. P. Humbert, permet de construire l'original d'un déterminant; dans le cas présent il vient

$$\varphi(p) \subset (-1)^n n! \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \int_0^x d\lambda_{n-1} \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_{n-2} \ldots \int_0^{\lambda_2} d\lambda_1$$

$$\times \begin{vmatrix} -\lambda_1 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & -(\lambda_2-\lambda_1) & \ldots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ -\frac{a_n}{n!} & -\frac{a_{n-1}}{n!} & \ldots & \frac{a_2}{n} & -\frac{a_1}{n}-(x-\lambda_{n-1}) \end{vmatrix}.$$

Il en résulte qu'en représentant par $\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}, x)$ le déterminant qui figure dans la correspondance précédente, on a

$$f(x) = (-1)^n n! \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \int_0^x d\lambda_{n-1} \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_{n-2} \ldots \int_0^{\lambda_2} d\lambda_1 \, \Phi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}, x)$$

---

([2]) *C. R. Soc. Sci. Lett. Varsovie*, 23, 1930, p. 42 et *J. Symbol. Log.*, 16, 1951, p. 204.

([1]) *Supplément au Formulaire pour le Calcul Symbolique* (*Mémorial des Sciences mathématiques*, Fasc. CXIII, 1950, Gauthier-Villars, Paris).

Si donc, on considère la relation précédente comme une équation intégrale d'inconnue $\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}, x)$, une solution de cette équation s'écrira

$$\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}, x) = \begin{vmatrix} -\lambda_1 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & -(\lambda_2 - \lambda_1) & \ldots & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ -\frac{a_n}{n!} & -\frac{a_{n-1}}{n!} & \ldots & \frac{a_2}{n} & -\frac{a_1}{n} - (x - \lambda_{n-1}) \end{vmatrix}$$

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Étude topologique de certaines équations différentielles non linéaires*. Note de M. **Gilbert Cahen**, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

Généralisation de la méthode géométrique imaginée par Liénard, pour l'équation de Van der Pol : extension aux équations du type

$$\ddot{x} + a\dot{x}^2 + b\dot{x} + c = 0,$$

$a$, $b$, $c$ étant fonctions de $x$. Selon la méthode décrite, deux courbes coplanaires suffisent pour le tracé, l'étude topologique de toutes les courbes intégrales, de leurs singularités, séparatrices et cycles limites.

1. Si une équation différentielle du second ordre ne contient pas explicitement la variable indépendante (mettons le temps), une méthode classique consiste à poser $y = \dot{x}$, d'où $\ddot{x} = y(dy/dx)$. On en déduit $dy/dx = f(x, y)$, et l'on trace les courbes $f = \text{const.}$, dites isoclines.

Pour l'étude de l'équation de Van der Pol, Liénard ([1]) a proposé une autre méthode, que nous étendons à l'étude de toutes les équations de la forme

$$(1) \qquad \ddot{x} + a\dot{x}^2 + b\dot{x} + c = 0,$$

où $a$, $b$, $c$ sont des fonctions données de $x$ (continues et dérivables, sauf en des points discrets). Posant

$$(2) \qquad \dot{x} = y \exp\left(-\int a\, dx\right),$$

on est ramené à une équation du type

$$(3) \qquad \ddot{x} + g\dot{x} + r = 0.$$

Nous introduisons

$$(4) \qquad q(x) = \int_0^x g(x)\, dx \quad \text{et} \quad s(x) = q(x) + y.$$

Ces dernières fonctions sont celles de Liénard pour l'étude de l'équation moins générale $\ddot{x} + g(x)\dot{x} + x = 0$. Dans le plan auxiliaire $(x, q)$, considérons les points $Q(x, g)$ et $R(x - r, q)$ de même ordonnée, et appelons (Q)

(1) *R. G. E.*, 23, 26 mai et 2 juin 1928, p. 901 et 946.

et (R) leurs lieux quand $x$ varie; dans Liénard, la courbe R se réduit à l'axe des ordonnées. Par (4), l'équation devient

$$\frac{ds}{dx}=\frac{r}{(q-s)}. \tag{5}$$

Soit $S(x, s)$ le point d'abscisse $x$ d'une courbe intégrale (S) de (5) dans le plan auxiliaire. L'équation (5) exprime que la normale, en S, à la courbe intégrale (S), passe par le point R correspondant, ce qui permet de tracer (S) de proche en proche par ses tangentes. Une construction simple, permet, en outre, de déterminer le centre de courbure en S, connaissant le point de rencontre des tangentes en R et en Q à (R) et (Q).

Par chaque point du plan, aux exceptions près étudiées ci-après, passe une courbe intégrale et une seule, qui constitue une « trajectoire » du point S dans le plan auxiliaire; le sens de déplacement de S est vers la droite lorsqu'il est au-dessus de Q, puisque $\dot{x}$ est alors positif, et *vice-versa*.

2. Les points singuliers à distance finie sont ceux pour lesquels la construction est en défaut : ce sont donc les points E d'intersection de (Q) et (R), c'est-à-dire ceux où la fonction $r(x)$ s'annule.

Comme on le sait, l'étude des trajectoires au voisinage des points tels que E se ramène à celle de l'équation linéaire obtenue en ne conservant que le premier terme, dans chacun des développements de $g$ et $r$ au voisinage de E; l'équation (3) conduit ainsi à l'équation linéaire à coefficients constants :

$$\ddot{x}+\left(\frac{dq}{dx}\right)_{E}\dot{x}+\left(\frac{dr}{dx}\right)_{E}x=0. \tag{6}$$

Ceci revient à remplacer, au voisinage de E, les courbes (Q) et (R) par leurs tangentes, sauf si $(dr/dx)_E$ est nul, cas qui sera examiné plus loin.

Géométriquement parlant, les racines réelles $t_1$ et $t_2$ de l'équation caractéristique de (6) correspondront à des trajectoires rectilignes passant par E, dont la détermination est immédiate, en remarquant que, pour une telle trajectoire, l'angle ESR est droit; la construction de S est donc élémentaire.

On sait qu'il existe trois types de points E, selon que $t_1$ et $t_2$ sont complexes (foyers), réels et de même signe (nœuds), réels et de signe contraire (cols); ces foyers et nœuds seront stables ou instables, selon le signe de $(dq/dx)_E$.

Dans le cas des cols, la construction ci-dessus décrite fournit quatre trajectoires rectilignes au voisinage du col, deux par deux opposées, deux se dirigeant vers le col, deux s'en écartant; ce sont les amorces de quatre séparatrices.

Si $(dr/dx)$ est nul au point E, autrement dit si l'on a une racine double de $r$, la courbe (R) est tangente à la courbe (Q); ce point singulier, de type nouveau, participe du nœud et du col (demi-col) : c'est, par exemple, un nœud pour les trajectoires situées au-dessus du point singulier, et un col pour les autres. Il y

a, alors, trois séparatrices issues du point singulier, au lieu de quatre dans le cas du col.

3. Une fois tracées les courbes (Q) et (R), les points singuliers sont connus; la facilité de la détermination des amorces, aux cols et aux demi-cols, des séparatrices, et de leurs prolongements par les tangentes, rend très rapide l'étude topologique complète des solutions de l'équation donnée.

4. Avec certaines formes des fonctions données $a$, $b$ et $c$, et notamment, si ce sont des fonctions périodiques de $x$, de même période, on retrouve aisément les trois catégories connues de limites asymptotiques pour les courbes intégrales : nœuds ou foyers, (correspondant à des solutions asymptotiques $x=$const. de l'équation proposée), cycles limites de première espèce (courbes intégrales fermées sur lesquelles le point représentatif a un mouvement périodique), et cycles limites de seconde espèce (courbes intégrales illimitées, qui redonnent la même valeur à $\dot{x}$ pour des valeurs de $x$ en progression arithmétique). Du point de vue cinématique, on a ainsi trois types de régimes permanents asymptotiques.

Avec certaines formes des fonctions $a, b, c$, le régime permanent asymptotique peut dépendre des conditions initiales, c'est-à-dire du point de départ de la courbe intégrale à l'instant choisi comme origine des temps.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Sur les ensembles convexes dans les espaces linéaires réels abstraits où aucune topologie n'est admise.* I. Note de MM. **William D. Berg** et **Otton Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La représentation d'un tel ensemble par l'union de ses faces disjointes est déduite des propriétés élémentaires des notions d'une étoile et d'un plat locaux en un point d'un ensemble. On définit les corps convexes, c'est-à-dire des ensembles convexes ayant des points linéairement intérieurs, et on en signale quelques propriétés dont l'une est paradoxale.

1. Les ensembles convexes jouent un rôle particulièrement important dans le calcul fonctionnel; par exemple le célèbre théorème de Hahn-Banach n'est au fond, que le théorème ([1]) exprimant qu'un corps convexe est supporté par un hyperplat en un point de sa bordure. C'est pourquoi les auteurs se sont proposé d'aborder une étude systématique, élémentaire et géométrique de l'espace linéaire à une infinité de dimensions, en *évitant autant que possible* les conceptions topologiques, tout en espérant qu'une telle étude va jeter de la lumière sur le calcul fonctionnel qui est étudié d'habitude par des méthodes algébriques.

---

([1]) *Voir* par exemple, Dieudonné, *Rev. Sc.*, nº 12, 1941, p. 642-643.

2. *Notions et terminologie.* — *L'espace linéaire* $L$ est défini comme l'espace vectoriel affine de Banach. Les vecteurs $x, y, \ldots, a, b, \ldots$ sont aussi appelés *points* (Grassmann); $E, F, \ldots$ désignent les sous-ensembles de $L$. Les symboles $\cup$, $\cap$, $\subseteq$, $\supseteq$, $\sim$, $\Lambda$ (ensemble vide) ont la signification admise dans la théorie des ensembles. $\Theta$, $\langle a, b\rangle$, $(a, b)$, $\langle a, b)$, $(a, b\rangle$, ray $(x, y, \rightarrow)$, ray $\langle x, y, \rightarrow)$ désignent le vecteur nul, les segments fermé, $(\langle a, a\rangle = (a))$, ouvert, semi-ouvert, les rayons ouvert et fermé, issus de $x$ et passant par $y$, $(x \neq y)$. Par un *sous-espace* nous entendons un $E \neq \Lambda$ tel que si $x, y \in E$ et $x \neq y$, $E$ contient la ligne droite passant par $x$ et $y$; par un *hyperplan*, un sous-espace maximal et $\neq L$, par un *plat*, une translation d'un sous-espace, par var $F$, resp. plat $F$, $(F \neq \Lambda)$, le plus petit sous-espace respectivement plat contenant $F$, par un *ensemble convexe* un ensemble $G$ tel que, si $x, y \in G$, on a $\langle x, y\rangle \subseteq G$ et par, conv.$(M, x, \ldots)$ le plus petit ensemble convexe contenant les êtres spécifiés dans les parenthèses.

Voici quelques propriétés utiles. Conv $(x_1, x_2, x_3, x_4) = \bigcup \langle y', y''\rangle$, $(y' \in \langle x_1, x_2\rangle, y'' \in \langle x_3, x_4\rangle.)$. Si $E \neq 0$ est un ensemble quelconque, conv $E = \bigcup \text{conv}(x_1, \ldots, x_n).(x_1, \ldots, x_n \in E, n = 1, 2, \ldots)$. Si $E \neq 0$, $F \neq 0$ sont convexe, conv$(E, F) = \bigcup \langle x, y\rangle$, $(x \in E, y \in F)$.

3. Soit $x_0 \in E$ où $E$ est convexe. Par une *étoile en* $x_0$ *et dans* $E$ nous entendons un $S$ tel que : 1° $x_0 \in S \subseteq E$; 2° si $x \in S$, $x \neq x_0$, il existe $y \in S$ tel que $x_0 \in (x, y) \subseteq S$; 3° si $x_0 \in (x, y) \subseteq E$, il existe $u, v$ tels que $x_0 \in (u, v) \subseteq (x, y) \cap S$. L'union d'une collection d'étoiles en $x_0$ et dans $E$ est aussi une telle étoile. Si $S_1$, $S_2$ sont des étoiles en $x_0$ et dans $E$, on a plat $S_1 =$ plat $S_2$. On désigne ce plat par $F(x_0; E)$ et l'appelle *plat local de* $E$ *en* $x_0$. En voici quelques propriétés : 1° si $x_0, x_1 E$, $x_0 \neq x_1$, $x \in (x_0, x_1\rangle$, on a plat$(x_1; E) \subseteq$ plat$(x; E)$; 2° $E$ possède en chaque point du segment ouvert $(u, v) \subseteq E$ le même plat local; 3° si $x_0 \neq x_1$, $x_1, x_2 \in E$, $s =$ ray$(x_0, x_1, \rightarrow)$, $x_1 = \sup(E \cap s)$, $x \in (x_0, x_1)$, on a plat$(x_1; E) \subset$ plat$(x; E)$ (l'égalité exclue). Soit $E \neq \Lambda$; l'ensemble de tous les points de $E$ possédant le même plat local s'appellera *face de E*.

Théorème. — *Tout ensemble convexe* $\neq \Lambda$ *est l'union disjointe de toutes ses faces.*

4. Le point $x \in E$ conv est dit *linéairement intérieur de E dans L* (l.i), si plat$(x; E) = L$; leur ensemble sera désigné par $E^*$ (« core » de M. Mc Shane); si $E$ possède des points l.i., il s'appelle *corps convexe* (Dieudonné).

En voici quelques propriétés utiles : soit $E$ un corps convexe dans $L$ : 1° si $x_0 \in E^*$, $V$ est un plat, de dimension $\geq 1$, passant par $x_0$, alors $E \cap V$ est un corps convexe dans $V$; 2° si $x \in E^*$, $\langle x, \xi) \subseteq E$, alors $\langle x, \xi) \subseteq E^*$; 3° si $x \in E \sim E^*$, $x_0 \in E^*$, $s =$ ray$\langle x_0, x, \rightarrow)$, on a $x = \sup(E \cap s)$; 4° si $x_0 \in E^*$, $s$ est un rayon issu de $x_0$, $x_1 = \sup(E \cap s)$, alors $x_1 \overline{\in} E^*$; 5° si $x_1 x_2 \in E^*$, $s_1 =$ ray$(x_1, \xi . \rightarrow)$,

$s_2 = \mathrm{ray}(x_2, \xi, \rightarrow)$, $\xi = \sup(E \cap s_1)$, alors $\xi = \sup(E \cap s_2)$. De 5° il résulte que l'ensemble des points $\sup(E \cap s)$ ne dépend pas du choix de l'origine $x_1$ de $s$. Cet ensemble s'appelle *le bord du corps E* (bord $E$). Les ensembles $E^*$, $E \cup$ bord $E$ sont des corps convexes avec les mêmes ensembles des points l.i et avec le même bord.

Signalons une propriété paradoxale des corps convexes.

THÉORÈME. — *Si E est un corps convexe dans l'espace à une infinité de dimensions, il existe un hyperplan dont toutes les translations intersectent E dans un ensemble non vide.*

MÉCANIQUE — *La vitesse, grandeur qualitative, et la mécanique relativiste.* Note de M. **Jean Abelé**, présentée par M. Henri Villat.

1. La théorie la plus généralement admise de la mesure des grandeurs distingue deux catégories de grandeurs : les *grandeurs repérables* et les *grandeurs mesurables*.

Les premières ne supposent l'existence, entre divers états d'une même grandeur, que d'une *relation d'ordre*. On peut alors établir, entre les états ordonnés de cette grandeur et la série ordonnée des nombres réels, une correspondance biunivoque constituant une échelle graduée.

Un exemple de grandeur repérable est donné par la température.

Pour qu'une grandeur fasse partie de la catégorie des *grandeurs mesurables*, on exige que soit définie entre les états de cette grandeur, outre la susdite relation d'ordre, une *opération concrète de composition* immédiatement exprimable par l'*addition des nombres réels*.

2. Entre ces deux catégories, on peut concevoir des catégories intermédiaires; on atteint ainsi des grandeurs qualitatives que l'on pourrait caractériser par un concept de distance entre deux états quelconques d'une telle grandeur.

Toutefois, nous donnerons ici, à l'expression « *grandeur qualitative* », un sens plus restreint en introduisant, en correspondance avec une opération concrète de composition d'états dont nous supposons l'existence, une loi abstraite de composition satisfaisant aux conditions ordinaires qui définissent une structure de groupe. Si ce groupe est *isomorphe au groupe additif des nombres réels*, il existe, en désignant par $u$, $v$, $w$, des nombres respectivement associés aux états A, B, C, tels que C résulte effectivement d'une composition de A et de B, une fonction F telle que

$$F(w) = F(u) + F(v).$$

On peut alors, *par l'intermédiaire de cette fonction*, effectuer, sur une grandeur qualitative, les mêmes opérations que sur une grandeur mesurable.

Un exemple de grandeur qualitative est offert par les intervalles entre sons musicaux, du fait, qu'à ceux-ci, sont associées des fréquences vibratoires. Aux intervalles bien connus qui définissent les différentes espèces de gammes correspondent des *rapports de fréquences*, dont la loi de composition est *multiplicative*. La fonction F est alors la fonction *logarithmique*.

3. Posons comme axiome fondamental de la Mécanique relativiste l'existence d'une *borne supérieure des vitesses*, désignée par $c$ et considérons à un instant donné un ensemble de mobiles animés de vitesses orientées le long d'un axe. On peut définir entre ces vitesses :

*a*. Une *relation d'ordre*, suivant qu'un mobile A, doué à cet instant de la vitesse $V_A$, *dépasse* un mobile B, doué au même instant de la vitesse $V_B$. Cette relation d'ordre est primitive, comme l'a montré M. Jean Piaget [1]. Elle permet de graduer des indicateurs de vitesse associés à divers mobiles. Ces indicateurs de vitesse permettent, à leur tour, de reconnaître l'égalité ou l'inégalité de vitesses non simultanées et de contrôler la constance d'une vitesse dans le temps;

*b*. une *loi de composition*, spécifiée par l'existence d'une vitesse-limite. Cette loi s'identifie, sous de certaines conditions, à la loi einsteinienne de composition des vitesses, ainsi que le montre M. Pierre Malvaux [2]. Si la vitesse-limite est prise pour unité, la fonction F est la fonction « *argument tangente hyperbolique* ».

La vitesse est ainsi définie comme « *grandeur qualitative* », antérieurement aux mesures d'espace et de temps qu'elle est destinée à relier.

4. On peut alors définir le mouvement rectiligne et uniforme comme un mouvement « à vitesse constante »; puis, en se donnant un *mobile horaire* animé d'un tel mouvement de vitesse $u < c$ dans un système de référence, y définir, *sans cercle vicieux*, une coordonnée temporelle $t$ par l'équation $t = x/u$ et synchroniser des horloges situées le long de sa trajectoire.

5. Si l'on considère deux systèmes de référence animés, l'un par rapport à l'autre de la vitesse constante $a$ le long d'un axe commun, on peut choisir arbitrairement sur cet axe la vitesse du mobile horaire dans *l'un quelconque* de ces deux systèmes. Il possède alors, dans *l'autre système*, une vitesse composée des vitesses $a$ et $u$, suivant la loi définie au paragraphe 3 *b*. On démontre alors, à partir des caractères de relativité et de réciprocité du mouvement et à partir de cette loi de composition, les équations du groupe de Lorentz, sans aucune autre hypothèse.

---

(1) *Les notions de mouvement et de vitesse chez l'enfant*, chap. VI. *L'intuition de la vitesse*, Paris, 1946.

(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1009.

6. Il suit de la définition proposée pour la vitesse que l'accélération tangentielle a pour expression : $(1/\alpha^2)\,(dv/dt)$ $(\alpha^2 = 1 - v^2/c^2)$.

Il n'y a, dès lors, plus lieu de distinguer une masse *longitudinale* et une masse *transversale*. La masse « *newtonienne* » est unique et identique à la masse « *maupertuisienne* ». Toutes deux ont pour expression : $m = m_0/\alpha$.

MÉCANIQUE. — *Recherche d'une loi intrinsèque de composition des vitesses.* Note de M. **Pierre Malvaux**, présentée par M. Henri Villat.

Selon les suggestions de M. Jean Abelé ([1]) la simple notion de dépassement d'un mobile par un autre suffit à définir la vitesse comme une grandeur repérable orientée.

1. *A cette notion de vitesse peut être attachée une loi de composition* $F(w) = F(u) + F(a)$. — Soient les points M, A, B, C mobiles sur une droite $x'x$ orientée. Désignons par M/A, etc., la vitesse de M par rapport à A, etc. Posons $u = M/A$, $w = M/B$, $a = A/B$. On a $A/A = 0$ et $A/B = -B/A$ (réciprocité des vitesses). La seule notion de dépassement montre que M/B dépend de M/A et de A/B. Soit donc $M/B = f(M/A, A/B)$ ou $w = f(u, a)$ cette loi de dépendance. Cette relation possède les propriétés formelles suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} M/A = f(M/A, A/A) \quad \text{et} \quad M/A = f(M/B, B/A) = f(M/B, -A/B), \\ \qquad\qquad \text{avec} \quad M/B = f(M/A, A/B); \\ M/C = f(M/A, A/C) = f(M/B, B/C), \quad \text{avec} \quad A/C = f(A/B, B/C) \\ \qquad\qquad \text{si} \quad M/B = f(M/A, A/B). \end{cases}$$

Si l'on change l'orientation de l'axe $x'x$, les vitesses changent de signe et $B/M = f(B/A, A/M)$ s'écrit alors $M/B = f(A/B, M/A)$. On a donc aussi

$$f(M/A, A/B) = f(A/B, M/A) \quad \text{ou} \quad f(u, a) = f(a, u).$$

La relation $w = f(u, a)$, qui traduit la composition des vitesses, satisfait donc aux conditions formelles d'un groupe qui se laisse engendrer par un seul de ses éléments. Elle est isomorphe à $W = U + A$. Il existe donc une fonction $F(x)$, uniforme dans un intervalle convenable ainsi que sa fonction inverse, telle que la loi de composition des vitesses $w = f(u, a)$ équivaut à $F(w) = F(u) + F(a)$. La vitesse est donc une « grandeur qualitative » ([1]).

Des relations (1), on déduit

$$F(0) = 0 \quad \text{et} \quad F(-u) = -F(u).$$

Les nombres $u$, $a$, $w$ sont ordonnés comme $u$, $a$, $u + a$ si la fonction paire $F'(x)$ garde un signe constant. On le voit en supposant d'abord $u$ et $a$ positifs et en

---

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1007.

appliquant le théorème des accroissements finis à

$$F(w) - F(u) = F(a) - F(o).$$

*Invariant.* — Si $u$ et $v$ sont les vitesses de M et N par rapport à A, la quantité $D(v, u) = F(v) - F(u)$ ne dépend pas du choix du repère A.

3. *Recherche de la fonction* $F(x)$ *dans l'hypothèse de la relativité.* — L'axiome fondamental est que les vitesses sont bornées supérieurement en valeur absolue. Nous prendrons cette borne égale à l'unité ($c = 1$). $w$ ne peut atteindre cette limite qu'à la condition que $u$ (ou $a$) l'atteigne également. Donc $f(1, a) = 1$, $f(-1, a) = -1$, quel que soit $a$. En différentiant $F(w) = F(u) + F(a)$, il vient $\partial w/\partial a = F'(a)/F'(w)$. Or si $u = 1$ (ou $-1$), $w = 1$ (ou $-1$) et $\partial w/\partial a = 0$ quel que soit $a$. Donc $1/F'(w) = (1 - w^2)/K(w)$, $K(w)$ arbitraire. La loi de composition cherchée $w = f(u, a)$ est

$$\int_0^w \frac{K(x)\,dx}{1 - x^2} = \int_0^u \frac{K(x)\,dx}{1 - x^2} + \int_0^a \frac{K(x)\,dx}{1 - x^2} \quad \text{puisque} \quad F(x) = \int_0^x \frac{K(x)\,dx}{1 - x^2}.$$

$K(x)$ est une fonction arbitraire, mais paire, de signe constant, sans pôle entre $-1$ et $+1$ et telle que $F(x)$ augmente indéfiniment lorsque $x$ tend vers $+1$ ou $-1$.

*Le plus simple* est de prendre $K(x) = 1$. On a alors

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{1 - x^2} = \frac{1}{2}\operatorname{Log}\frac{1 + x}{1 - x}, \qquad \text{d'où} \quad \frac{1 + w}{1 - w} = \frac{1 + u}{1 - u}\,\frac{1 + a}{1 - a} \qquad \text{soit} \quad w = \frac{u + a}{1 + au}.$$

3. *Signification de ce choix.* — C'est poser *a priori* comme invariant relatif de deux vitesses $u$ et $v$ le rapport anharmonique qui les lie aux deux vitesses limites $+1$ et $-1$ :

$$I(v, u) = (-1, +1, v, u) = \frac{1 + v}{1 - v}\,\frac{1 - u}{1 + u}.$$

La relation $w = f(u, a)$ s'écrit alors $I(w, u) = I(a, o)$. Il y a avantage à définir l'*accélération* à partir de l'invariant différentiel $du/(1 - u^2)$. On peut introduire aussi une distance cayleyenne entre les deux vitesses de M et N par $D(v, u) = (1/2)\operatorname{Log} I(v, u)$; elle est indépendante du repère A.

4. *Intervention du continuum spatiotemporel.* — La vitesse reste toujours pour nous une grandeur qualitative et une loi intrinsèque $w = f(u, a)$ suffit pour en définir la valeur. Mais il y a une dépendance réciproque entre mesure d'espace parcouru et durée du parcours par la médiation de la vitesse. On peut par exemple évaluer le temps à partir d'un espace parcouru à vitesse constante, comme l'indique M. Abelé. La loi $dx = u\,dt$ définit ainsi pour nous, non la vitesse, mais par exemple la métrique temporelle à partir de l'espace. Le choix de cette loi permet de lever l'indétermination de $F(x)$ et de justifier le choix précédent $K(x) = 1$.

On passe des coordonnées $x$ et $t$ définissant la position du mobile M par rapport au repère A aux coordonnées $x'$ et $t'$ relatives au repère B par les formules suivantes, où l'on suppose $a$ constant :

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} x' = \mathrm{X}(x, t, a), \quad t' = \mathrm{T}(x, t, a), \quad \text{avec} \quad x' = x \quad \text{si } a = 0, \quad x' = at' \quad \text{si } x = 0; \\ w = \dfrac{dx'}{dt'} = \dfrac{\dfrac{\partial \mathrm{X}}{\partial x}dx + \dfrac{\partial x}{\partial t}dt}{\dfrac{d\mathrm{T}}{dx}\partial x + \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial t}dt} = \dfrac{u\dfrac{\partial \mathrm{X}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathrm{X}}{\partial t}}{u\dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial t}} = f(u, a); \end{array}\right.$$

$w$ et $u$ sont donc liés par une relation homographique dont les coefficients ne dépendent que de $a$, d'après la première partie. De plus $f(u, a) = f(a, u)$. Si les vitesses ne sont pas bornées en valeur absolue, cette homographie dégénère en $w = u + a$ et $\partial \mathrm{T}/\partial x = 0$, c'est la cinématique galiléenne. Si les vitesses admettent une limite supérieure (égale à un en valeur absolue), $-1$ et $+1$ sont les valeurs doubles de cette homographie, d'où la seule solution $w = (a + u)/(1 + au)$.

De $w = dx'/dt = (dx + a\,dt)/(dt + a\,dx)$ on déduit facitement les formules de Lorentz sans hypothèse nouvelle, même sur le caractère linéaire des formules (2).

ASTROPHYSIQUE. — *Relation entre période, type spectral moyen et déphasage chez les Céphéïdes.* Note (*) de Mme **Perrine Dumézil-Curien**, présentée par M. André Danjon.

On montre que la relation empirique période-type spectral moyen pourrait trouver son origine dans une relation théorique plus générale, faisant intervenir un paramètre supplémentaire (déphasage entre les variations de la luminosité et du rayon) dont la méconnaissance serait partiellement responsable de la dispersion observée.

On a obtenu précédemment [formule (6) (1)] une expression de la discontinuité de la variation du flux lumineux dans une étoile pulsante à une surface (S) où $\gamma$ est discontinu par suite de l'ionisation de l'hydrogène. Du côté intérieur de (S) on peut admettre que l'approximation de la pulsation adiabatique est valable et que, de plus, la variation du rayon, sinusoïdale, de pulsation $\sigma = 2\pi/\Pi$, a son amplitude proportionnelle au rayon ($\partial r/r$ constant). On évalue ainsi $\partial \mathrm{F}$ et $\lambda$, déphasage en (S) entre la variation du flux et celle du rayon

$$(1)\qquad \frac{\partial \mathrm{F}}{\mathrm{F}} = -h\frac{\partial r}{r}$$

---

(*) Séance du 27 octobre 1952.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1575.

($h$ est une constante positive dépendant de la nature du flux).

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{tg}\lambda = \frac{\delta F' - \delta F}{\delta F}.$$

D'autre part si le mouvement de (S) peut être défini comme celui d'une surface où $x$ reste constant au cours de la pulsation, avec les hypothèses indiquées on a

$$\text{(3)} \qquad u - V = -3\gamma \frac{\sigma p}{\rho g} \frac{1 - \dfrac{\gamma - 1}{\gamma}\left(\dfrac{5}{2} + \dfrac{\chi_H}{kT}\right)}{1 - \dfrac{d\log T}{d\log p}\left(\dfrac{5}{2} + \dfrac{\chi_H}{kT}\right)} \frac{\delta r}{r} \# -3\gamma \frac{\sigma p}{\rho g} \frac{\delta r}{r},$$

car il est vraisemblable que (S) se trouve dans une région de l'étoile en équilibre convectif et que $d\log T/d\log p \# (\gamma - 1)/\gamma$.

On obtient finalement

$$\text{(4)} \qquad \operatorname{tg}\lambda = -\frac{3\gamma}{h} \frac{\sigma p}{gF} \frac{kT}{\mu H} \frac{x - x'}{1 + x}\left(\frac{5}{2} + \mu_0 X \frac{\chi_H}{kT}\right).$$

Il est raisonnable d'admettre que d'une Céphéide à l'autre les discontinuités se produisent pour les mêmes valeurs de $x$, $x'$, $\gamma$, c'est-à-dire sensiblement pour la même valeur de T, le degré d'ionisation dépendant peu de la pression. D'autre part, dans la zone en équilibre convectif $p/p_0 = (T/T_0)^{\gamma/\gamma-1}$, $p_0$ et $T_0$ étant la pression et la température au point de départ de la zone convective défini par la condition

$$\left(\frac{d\log T}{d\log p}\right)_{\text{rad}} = \frac{3F\varkappa_0 p_0}{4acgT_0^4} = \frac{\gamma - 1}{\gamma},$$

$T_0$ et par suite $\varkappa_0$ variant peu d'une Céphéide à l'autre on a $p \sim p_0 \sim gF^{-1}$. Les Céphéides satisferaient donc à une relation

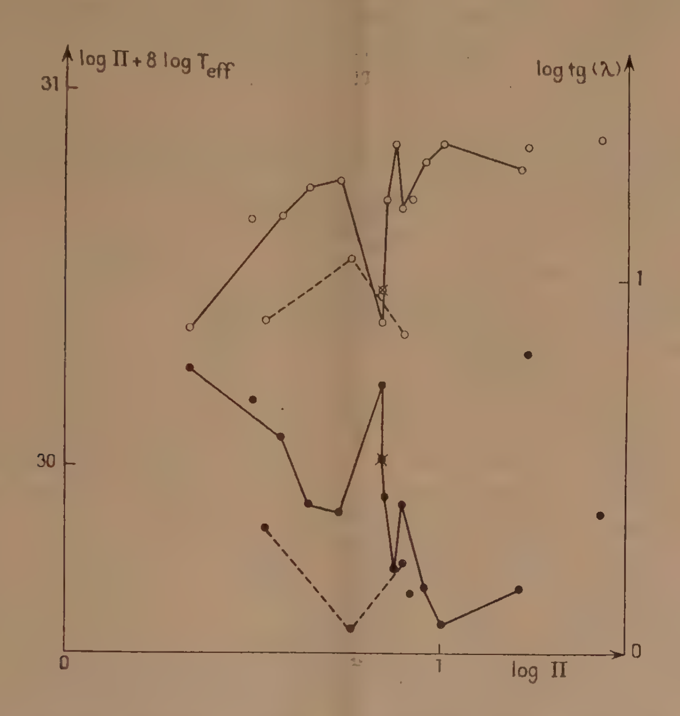
$$\text{(5)} \qquad \Pi T_{\text{eff}}^8 \operatorname{tg}\lambda \# \text{const.}$$

Cette expression peut être directement confrontée avec les données d'observation. Pour avoir une grandeur comparable au déphasage théorique qui suppose la pulsation sinusoïdale, on a utilisé le déphasage entre les premiers termes des développements en série de Fourier des courbes de luminosité et de vitesses radiales rapportées aux mêmes éléments; on s'est servi des résultats des analyses de Balassoglo [2] pour 19 Céphéides (RR Lyræ et RU Cam qui s'apparente à Mira Ceti ont été laissées de côté). Pour ces étoiles la $T_{\text{eff}}$ a été déduite du type spectral moyen pris dans le catalogue d'étoiles variables de Kukarkin et Parenago en utilisant l'échelle de Kuiper pour les étoiles géantes. Sur le même graphique, avec la même échelle, on a porté en fonction

---

[2] *Travaux de l'Université d'Odessa* (*Recueil de l'Observatoire astronomique O. U.*, 1, 1935).

de log Π, d'une part log tg λ (points noirs), d'autre part log Π + 8 log $T_{eff}$ (cercles); il semble qu'il y ait bien une certaine symétrie entre les deux groupes de points. [Pour plus de clarté on a réuni par des traits dans chaque partie du graphique




les douze points pour lesquels cette symétrie est frappante; les points réunis par des pointillés correspondraient peut-être à une loi (5) avec une constante différente].

ASTROPHYSIQUE. — *La courbe de polarisation de la Terre et la nature du sol lunaire.* Note de M. **Audouin Dollfus** présentée par M. André Danjon.

La courbe de polarisation de la lumière cendrée de la Lune permet de déterminer celle de la Terre, à un facteur près que j'ai calculé en composant la polarisation de l'atmosphère avec celle du sol et des nuages; j'ai recherché les lois de cette composition à l'aide de mesures effectuées en aérostat. Le coefficient de dépolarisation du sol lunaire dépend de l'albedo et correspond à celui de cendres volcaniques.

Il serait suggestif de comparer les courbes de la polarisation des planètes avec celle que montre la Terre dans les mêmes conditions d'observation; on peut trouver celles-ci grâce à l'étude de la lumière cendrée de la Lune. Avec les conseils et sous la direction de B. Lyot, nous avions appliqué ensemble, en 1949, le coronographe à la mesure de la polarisation de la lumière cendrée; un polariscope nouveau permettait d'opérer visuellement.

Depuis notre publication ([1]), B. Lyot m'avait engagé à poursuivre seul ces recherches.

1. COURBE DE POLARISATION DE LA LUMIÈRE CENDRÉE. — J'ai d'abord tracé celle-ci à l'aide de 24 mesures obtenues au Pic du Midi, entre les angles de phase $V = 23°$ et $144°$, auxquelles s'ajoutent, pour $V = 180°$, une mesure de la lumière de la Lune éclipsée. J'ai mesuré chaque fois des régions claires et sombres et rapporté les résultats à la valeur que donnerait une région sombre d'albedo 0,1. La figure 1 résume les résultats, elle représente également la polarisation de la Terre, pour une phase $180° - V$, affectée par un coefficient de dépolarisation attribuable à la diffusion par le sol lunaire, qui réduit les ordonnées dans un rapport que nous allons préciser.

*Polarisation de la lumière diffusée par la Terre.* — Elle provient de la surface terrestre, des nuages et de l'atmosphère. Pour le vérifier, j'ai construit un petit polarimètre de Lyot, suffisamment réduit pour tenir dans la poche; il donne en plein air des mesures à 2 ou 3/1000 près; l'angle de vision se règle en observant à travers une pinnule l'image du Soleil réfléchie par un miroir convexe non argenté orientable. J'ai mesuré la polarisation de divers terrains et, en montagne, celle des nuages; j'ai étudié l'atmosphère grâce à des ascensions effectuées en aérostat ([2]) : au voisinage du sol, la polarisation d'une prairie, pour $V = 90°$, est environ 0,12; à 1000 m d'altitude, pour une inclinaison de 30° sur la verticale, 1/5 de l'atmosphère étant interposé, elle atteint 0,19 et devient beaucoup plus forte lorsque le sol est plus sombre; à 70°, la moitié de l'épaisseur de l'atmosphère est traversée, la polarisation devient 0,25 et sa variation avec V rappelle celle de la diffusion par les gaz. Le sol se comporte presque seulement comme un fond lumineux qui dilue la polarisation atmosphérique.

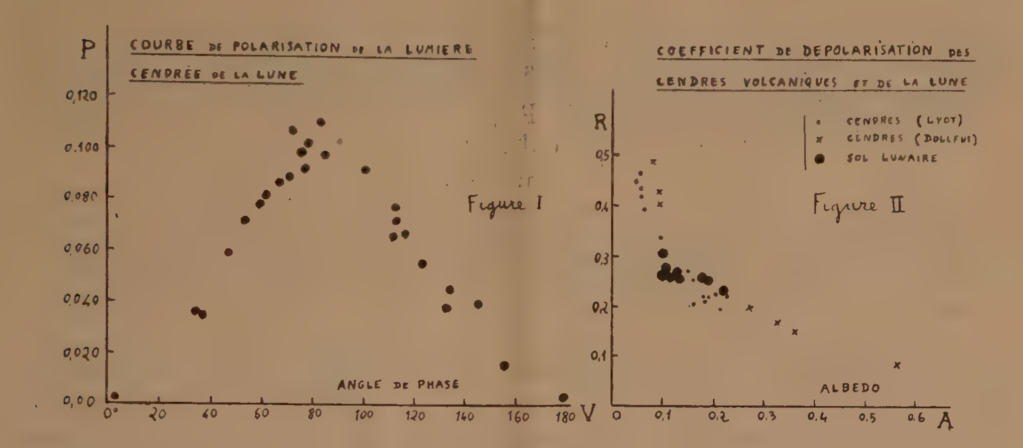
Les nuages et les poussières ont une polarisation très variable, selon l'état, le diamètre et le nombre des particules; elle est quelquefois forte, mais en raison de leur altitude, ces voiles masquent une partie de l'atmosphère dont ils suppriment la contribution à la polarisation observée. Il résulte à peu près de ces processus, dont on pourrait préciser les détails, que *le sol, la mer et les nuages se comportent sommairement à la manière d'un fond brillant peu polarisé devant lequel se projette l'atmosphère fortement polarisée.*

*Courbe de polarisation de la Terre.* — La polarisation résultante peut s'estimer ainsi : la brillance du fond est à peu près celle de la Terre vue de l'espace, soit à la quadrature 0,07 fois celle d'un écran parfaitement diffusant. La brillance de l'atmosphère pure est, dans les conditions normales, pour 1 cm d'épaisseur, $2,25.10^{-8}$ fois celle d'un tel écran; elle se

([1]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1773.

([2]) Avec des ballons de 600, 350 et 250 m³, principalement au-dessus des polders de Hollande, des plaines de Flandres et dans le bassin parisien.

comporte optiquement, pour l'ensemble de la sphère terrestre, comme une couche de 16 km; sa brillance est donc $36.10^{-3}$ et sa lumière presque totalement polarisée. La proportion polarisée de la lumière diffusée par la Terre à 90° du Soleil a donc pour ordre de grandeur 0,036/(0,07 + 0,036), soit 0,36.




*On obtient la courbe de polarisation de la Terre en effectuant, sur la figure 1, une symétrie par rapport à V = 90° et une affinité verticale telle que la polarisation soit environ 0,36 pour V = 90°.* La courbe n'est pas symétrique, bien que celle de l'atmosphère le soit, parce que l'épaisseur d'atmosphère traversée est plus grande au bord du disque terrestre qu'en son centre et que le bord seul intervient lorsque l'angle de phase est grand.

2. Coefficient de dépolarisation des différentes taches de la surface lunaire. — Ce coefficient R s'obtient en divisant la polarisation de la lumière cendrée par celle de la lumière incidente, qui vient de la Terre. La brillance trop faible de la lumière cendrée ne permet pas de mesurer visuellement des régions petites. J'ai réalisé un polarimètre photographique, dont le principe sera décrit ultérieurement; il permet d'obtenir, sur des régions de 3′ de diamètre, une précision de 2/1000 avec un temps de pose de 30 m seulement.

J'ai mesuré, le 5 octobre 1950, pour V = 78°, la polarisation des taches dont les albedos très divers ont été déterminés ultérieurement. La dépolarisation varie en sens inverse de l'albedo, selon la figure 2; je n'ai pas décelé de différences entre les taches du centre et du bord lunaire.

*Nature de la surface du sol lunaire.* — En 1929, B. Lyot avait montré que la courbe de polarisation de la surface lunaire est analogue à celle de cendres volcaniques. Ces sphérules absorbants ont un coefficient R qui varie très régulièrement avec l'albedo. J'ai reporté, sur la figure 2, les valeurs de R mesurées par Lyot auxquelles j'ai ajouté de nouvelles déterminations.

Elles encadrent exactement les mesures correspondant au sol lunaire; la plupart des autres substances s'en écartent beaucoup. *Cette détermination confirme la nature pulvérulente et absorbante du sol lunaire.* Elle vérifie la validité du calcul de la polarisation de la lumière diffusée par la Terre.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude des films cinématographiques de la chromosphère solaire au bord du disque.* Note (*) de M. **Muammer Dizer**, présentée par M. André Danjon.

J'ai étudié les films de la chromosphère au bord du disque obtenus par B. Lyot. Les spicules s'élèvent à la vitesse de 20 km/s et redescendent aussitôt, avec la même vitesse. Ils atteignent une altitude apparemment voisine de 10″, mais en réalité plus basse et ne dépassent que rarement 13″. Ils ne restent visibles que 2 m environ. Des régions plus agitées ont une vitesse plus grande et une altitude plus élevée.

On peut observer la chromosphère se projetant de profil, au bord du Soleil pendant les éclipses totales, ou bien en dehors de celles-ci grâce à sa radiation $H_\alpha$ isolée avec le spectroscope à fente large, le spectrohéliographe ou le filtre polarisant. Elle montre une multitude de jets semblables à de très petites protubérances qui jaillissent de la photosphère et se projettent les unes devant les autres; ce sont les spicules.

*Études antérieures sur les spicules.* — Ils ont été décrits par Secchi (1) qui a cherché à déceler leurs mouvements. Leur hauteur moyenne mesurée à Arcetri (2) varie de 10″,3 à l'équateur à 10″,8 aux pôles. Au voisinage des taches (3) et des protubérances (4) des dépressions caractérisent une diminution de cette hauteur. Les spicules seraient inclinés légèrement vers l'équateur, sauf dans les zones actives (5). O. Mohler (6) a tracé une courbe de fréquence de la hauteur du sommet des spicules au-dessus du niveau de la photosphère. W. Roberts (7) a étudié leur durée de vie moyenne; il trouve 3 m environ.

*Films cinématographiques de B. Lyot.* — En associant le filtre monochromatique polarisant de son invention à la lunette de 38 cm qu'il avait installée à l'observatoire d'altitude du Pic du Midi, B. Lyot (8) a cinéma-

(*) Séance du 20 octobre 1952.

(1) *Le Soleil*, 1875, 2.

(2) *Mem. Soc. Ast. Ital.*

(3) Respighi, *Am. J. of Sc.* 1871, 3e série; Young, *The Sun*, p. 216.

(4) P. Parchomenko, L. Krysenko, *Die Sterne*, no 8, 1940, p. 140.

(5) Bugoslovskaya, *A. J. U. S. S. R.*, **23**, no 4, 1946.

(6) *M. N.*, **111**, no 6, 1951, p. 630-633.

(7) *Ap. J.*, **101**, 1945, p. 136.

(8) *Ann. Astphy.*, **7**, 1944, p. 79.

tographié à de nombreuses reprises la chromosphère au bord du Soleil, en isolant sa radiation $H_\alpha$. L'intervalle entre les poses était de 30 s. A l'observatoire de Meudon, B. Lyot avait mis à ma disposition tous ses films. Celui du 30 août 1942 est très fin; projeté sur l'écran, il montre deux régions près de l'équateur, l'une, calme, représente la chromosphère dans son état normal; une autre semble particulièrement agitée. En décalquant les images sur l'écran j'ai mesuré, dans deux régions calmes, la hauteur de 14 points de la chromosphère distants de 10″ en 10″ pendant 30 m (1 mesure toutes les minutes). J'ai ensuite mesuré 10 points, toutes les 30 s, pendant 60 m; ils montrent la chromosphère agitée.

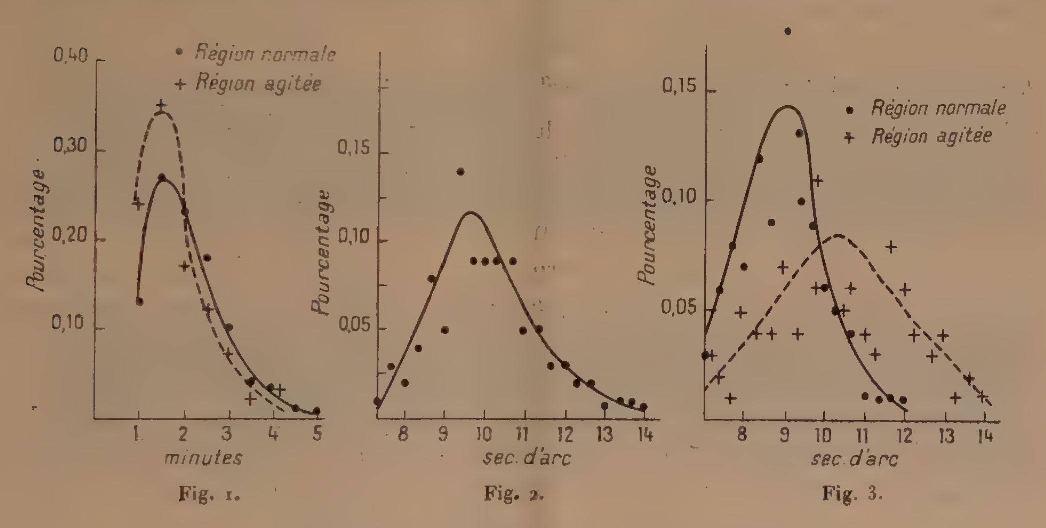



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Durée pendant laquelle un spicule dépasse le niveau moyen du sommet de la chromosphère. Nombre de spicules, 155 région calme, 58 région agitée.

Fig. 2. — Hauteur maximum atteinte par le sommet des spicules qui dépassent le niveau apparent de la chromosphère (dénombrés par intervalles de hauteur de 0″,3). Nombre de spicules : 353.

Fig. 3. — Fréquence de la hauteur d'un point de la chromosphère mesurée toutes les 30 s. Nombre de mesures : 568 région normale, 221 région agitée.

*Durée d'apparition des spicules.* — La variation de hauteur d'un point de la chromosphère fluctue, en raison des jets qui s'élèvent sans cesse au-dessus du niveau moyen. J'ai déterminé la durée pendant laquelle ces jets dépassent ce niveau en obtenant les courbes de fréquence de la figure 1. Cette durée est le plus généralement comprise entre 1,5 et 2,5 m. Elle ne dépasse que rarement 4 m, des durées apparemment plus longues provenant de la projection de deux spicules successifs l'un devant l'autre. Ces durées sont à peine plus courtes dans les régions agitées.

*Mouvements verticaux des spicules.* — Le spicule s'élève et retombe immédiatement; la vitesse d'ascension est sensiblement égale à la vitesse de descente; pour un spicule normal, sa valeur est voisine de 20 km/s,

quelle que soit sa durée d'apparition; lorsque celle-ci est longue, le jet atteint une altitude plus élevée. Dans les régions agitées, la vitesse est plus grande, environ 40 km/s, les spicules s'élèvent par suite plus haut.

*Variation de l'agitation des spicules.* — Dans les régions calmes, les courbes de hauteur en fonction du temps, pour divers points de la chromosphère montrent des fluctuations modérées. Dans les régions actives, la chromosphère, préalablement normale, devient brusquement agitée, les fluctuations augmentent d'amplitude et restent ainsi, sur nos documents, respectivement pendant 15, 30 et 60 m, puis le calme revient. Avant et après ces périodes, il semble que l'on observe des petites variations d'ensemble du niveau moyen, dépressions ou élévations qui persistent quelques minutes et qu'il serait bon de confirmer.

*Hauteur atteinte par le sommet des spicules.* — J'ai construit la courbe de fréquence de la figure 2. Cette courbe est déformée par des jets qui se projettent les uns devant les autres. Lorsqu'un jet s'élève trop peu, il ne dépasse pas le niveau supérieur moyen de l'ensemble des autres spicules et ne peut être observé. Lorsqu'un jet s'élève en avant ou en arrière du contour apparent, il paraît moins haut. La hauteur apparente la plus fréquemment atteinte est 10″. La hauteur réellement la plus fréquente peut n'être que beaucoup plus faible; peu de spicules dépassent 13″, ceux qui atteignent 15″ sont déjà comparables à de petites protubérances.

*Hauteur moyenne de la chromosphère.* — La courbe de fréquence des hauteurs mesurées sur chaque image du film (*fig.* 3) donne la hauteur moyenne 9″, soit 6 500 km. La région agitée s'élève plus haut.

ÉLECTRONIQUE. — *Le magnétron en régime statique de coupure : étude expérimentale. II Influence de l'inclinaison du champ magnétique sur l'axe du magnétron.* Note de M. **Jean-Loup Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie le courant résiduel dans la région de coupure en faisant varier l'inclinaison du champ sur l'axe du magnétron. Cette étude met à nouveau en évidence trois régimes $B_0$, $B_1$ et $B_2$; $B_1$ n'est que peu sensible à l'inclinaison, $B_0$ l'est de façon critique, $B_2$ a des propriétés intermédiaires. Ces expériences confirment l'interprétation que nous avons donnée précédemment : $B_0$ est le régime de Brillouin, $B_1$ et $B_2$ sont les deux premiers régimes bidromiques.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'une étude soignée du courant résiduel dans un magnétron bloqué fournit des renseignements intéressants sur les états de la charge d'espace. Nous avons mis ainsi en évidence

---

[1] J. L. Delcroix, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2347.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

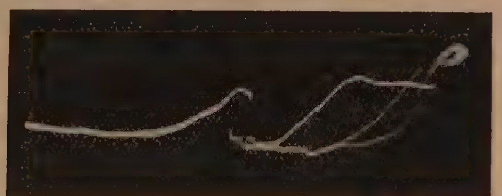


Fig. 7.

*Données sur les figures ci-dessus* (*).

| N° des figures. | $\frac{c}{a}$. | H. | $V_0$ (volts). | ΔV (volts). | α (degrés). | Valeurs des coordonnées. (A/cm). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.......... | 7,15 | 97 gauss | 106 | 100 | 1,52 | $4.10^{-6}$ |
| 2.......... | – | – | – | – | 1,14 | – |
| 3.......... | – | – | – | – | 0,73 | $2.10^{-6}$ |
| 4.......... | – | – | – | – | 0,45 | – |
| 5.......... | – | – | – | – | 0 | – |
| 6.......... | – | – | – | – | –0,23 | – |
| 7.......... | – | – | – | – | –0,78 | – |

(*) Les notations sont celles de la Note citée en (1).

trois régimes $B_0$, $B_1$, $B_2$ que nous avons identifiés avec le régime de Brillouin et les deux premiers régimes bidromiques ([2]).

Dans nos premières expériences le champ magnétique H était créé par un solénoïde. Nous lui avons maintenant adjoint deux couples de bobines de Helmholtz fournissant deux composantes de champ magnétique $h_1$ et $h_2$ perpendiculaires entre elles et au champ H. En faisant varier $h_1$ et $h_2$ on peut faire balayer au champ résultant un cône de quelques degrés et voir ainsi si l'inclinaison $\alpha$ du champ magnétique sur l'axe du magnétron agit de manière critique. Les photos ci-jointes sont un exemple typique des résultats obtenus. On y a fait varier $\alpha$ dans un plan passant par l'axe, sur un intervalle total de 2 degrés environ en maintenant constantes toutes les autres conditions. On peut en tirer les conclusions suivantes :

La position des transitions varie légèrement avec l'angle $\alpha$, mais c'est un phénomène de peu d'importance tant que $\alpha$ reste faible.

La forme des oscillogrammes de courant résiduel dépend au contraire beaucoup de l'angle $\alpha$; toutefois cette étude montre une très grande différence entre les divers régimes :

Le régime $B_1$ n'est que peu sensible à l'inclinaison $\alpha$;

Le régime $B_0$ l'est au contraire de façon critique;

Le régime $B_2$ a des propriétés intermédiaires.

Pour une certaine orientation du champ on constate que les transitions ne sont plus décelables, et que le courant résiduel dans l'état $B_0$ est très faible. En même temps des oscillations H. F. apparaissent dans l'état $B_1$. Nous pensons que cette orientation correspond au parallélisme entre le champ et l'axe du magnétron. Nous avons admis qu'on avait alors $\alpha = 0$.

Ce n'est que lorsque l'on s'éloigne assez fortement de cette orientation (de plus de 1°) qu'apparaissent les formes d'oscillogrammes précédemment décrites ([1]) comportant des transitions à large hystérésis.

La forte sensibilité du régime $B_0$ à l'inclinaison nous paraît confirmer l'interprétation que nous en avons donnée, à savoir que $B_0$ est bien le régime de Brillouin.

SPECTROSCOPIE. — *Effet du champ électrique sur le contour des raies* HI$(2\,{}^2P^0 - n\,{}^2D)$ *émises dans une recombinaison radiative.* Note de MM. **Charles Weniger** et **Louis Herman**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait, depuis les travaux de Stark, que le champ électrique a pour effet de modifier la longueur d'onde d'une raie atomique. Lorsque le champ électrique est causé par les particules chargées du gaz ionisé, la variation de

---

([2]) J. L. Delcroix, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2298.

longueur d'onde se traduit par un élargissement de la raie. L'étude expérimentale du contour des raies d'hydrogène (raies de Balmer) a été faite par Hanot (1928), Hulburt (1923), Edels et Craggs (1951) et autres, et l'étude théorique par Holtsmark et Verwey (1936).

La comparaison des contours expérimental et théorique fait apparaître un désaccord au voisinage du centre de la raie; le contour théorique montre un important affaissement au centre par rapport au contour expérimental. Il n'existe, à notre connaissance, aucune interprétation satisfaisante de cet excès d'intensité au centre de la raie.

L'objet de la présente Note est de montrer la nécessité de tenir compte, non seulement de l'action du champ électrique intermoléculaire sur le niveau excité de l'atome d'hydrogène, mais également du processus par lequel il est porté à ce niveau. Considérons, par exemple, l'émission des raies de Balmer par le processus de recombinaison entre les ions $H^+$ et les électrons (recombinaison radiative). L'intensité de l'émission continue $I_\lambda$ émise pendant la capture de l'électron est déterminée par la formule bien connue

$$(1) \qquad N_{r,x} = \frac{I_\lambda}{h\nu} = v S(v)[N^+][N^-]\frac{dv}{d\lambda}.$$

$N_{r,x}$ est le nombre d'atomes formés par seconde au niveau $x$ par recombinaison des électrons animés de vitesse $v$ et de concentration $[N^-]$ et des ions de concentration $[N^+]$; $S(v)$ est la section de capture au niveau $x$.

Les atomes formés au niveau $x$ émettent spontanément des radiations permises au cours de transitions « en cascade ». La population des niveaux $p$ qui en résulte est déterminée par les relations

$$(2) \qquad \sum_{f=p+1}^{x} N_f^x A_{fp} = N_p^x \sum_{s=1}^{p-1} A_{p,s}; \qquad p = 2, 3, 4, \ldots, (x-1),$$

$$N_{r,x} = N_x \sum_{s=1}^{x-1} A_{x,s}; \qquad x = x_1, x_1+1, x_1+2, \ldots, x_l.$$

où $x_1$ est le niveau dont on cherche la population et $x_l$ le dernier niveau non ionisé en présence du champ électrique intermoléculaire.

$S(v)$ peut être évalué théoriquement, les relations (1) et (2) permettent alors de calculer le nombre total d'atomes au niveau $x_1$

$$(3) \qquad N_{x_1} = \sum_{d=x_1}^{x_l} N_{x_1}^d$$

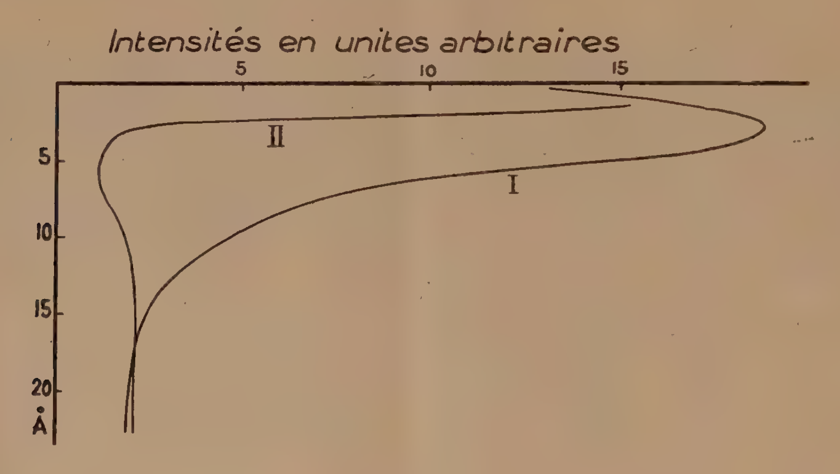
La relation $F = e(2x_l+1)/6a_0^2 x_l^4(x_l+1)^2$ entre le champ intermoléculaire F et $x_l$ montre que lorsque F croît, $x_l$ diminue et, en raison de la relation (3), $N_x$ diminue également. On peut montrer que $N_{x_1}^{x_1} \leq N_{x_1} < 1,5 N_{x_1}^{x_1}$.

Le contour des raies HI, élargies sous l'action du champ intermoléculaire, est déterminé par la relation (Holtsmark) :

$$I_{\lambda,c} = W_\lambda I_c; \qquad I_\lambda = \sum I_{\lambda,c}; \qquad \lambda = f_c(F),$$

où $W_\lambda$ est la probabilité pour que l'atome soit soumis au champ F pendant la transition et $I_c$ l'intensité de la composante de la structure fine, généralement supposée constante. En réalité, elle dépend du champ perturbateur F (Lanczos, 1930). Pratiquement, l'intensité est constante pour $F < F_i$ et nulle pour $F > F_i$, cas où la préionisation devient importante. Cette préionisation a pour effet de supprimer $I_{\lambda,c}$ pour $F > F_i$ et de réduire $I_\lambda$ pour les grandes valeurs du champ intermoléculaire.

Dans le cas de faibles champs perturbateurs, la section de capture $S(E_1)$ dépend essentiellement de l'énergie cinétique $E_1$ des électrons. Cette approximation n'est plus valable pour les champs intenses pour lesquels $E_1$ doit être remplacé par $E = E_1 + E_2$; $E_2 = E_{i,0} - E_{i,F}$; $E_{i,0}$ et $E_{i,F}$ étant les énergies d'ionisation pour les champs perturbateurs O et F.




Distribution d'intensité d'une raie Hα émise dans une recombinaison radiative et élargie par le champ intermoléculaire. $F_n = 2,61 [N^+]^{2/3} e = 10^6$ volts/cm. La courbe I est obtenue en admettant une section de capture $S(E_1)$ constante et la courbe II en admettant $S(E_1 + E_2) = \text{constante}/(E_1 + E_2)$, $E_1$ étant l'énergie cinétique moyenne des électrons et $E_2$ étant la différence entre l'énergie d'ionisation de l'atome non perturbé et l'énergie d'ionisation de l'atome perturbé par le champ électrique F.

Cet effet est le plus important des trois. Pour les faibles valeurs de $E_2$, $S(E)$ varie comme $1/E$ : les calculs numériques montrent que la variation de $S(E)$ avec $E_2$ entraîne une importante modification du contour des raies (figure). Dans le cas d'une émission par recombinaison radiative, le défaut d'intensité apparaissant dans la théorie de Hotsmark pour les faibles valeurs de F, au centre de la raie élargie, se trouve ainsi comblé, au moins partiellement.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'oxyde azoteux solide dans la région de Schumann.* Note de M. **Jacques Romand** et M[me] **Janine Granier-Mayence**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les auteurs montrent qu'à la température de 60° K, le spectre d'absorption de $N_2O$ solide entre 2400 et 1600 Å comporte une bande d'absorption correspondant à la bande B du gaz, mais légèrement déplacée vers les grandes fréquences. Une absorption complémentaire dont nous ne pouvons pas préciser l'origine apparaît vers les grandes longueurs d'onde.

L'étude de l'effet de température sur la bande B (maximum à 1830 Å) du spectre d'absorption de l'oxyde azoteux gazeux ([1]) nous a conduits à la conclusion qu'il semble impossible d'interpréter cet effet sans faire appel à une combinaison des fréquences fondamentales. Il nous a paru utile de compléter ces résultats par une étude de l'état condensé afin d'observer le comportement de la bande dans ces conditions. Nous nous sommes intéressés ici au solide, nous réservant d'aborder ultérieurement le liquide, dont Vodar a déjà étudié le spectre d'absorption dans l'ultraviolet moyen ([2]).

Ce travail a été effectué au moyen du cryostat décrit par ailleurs ([3]) avec comme éjecteur un trou de 1/10 de millimètre percé dans une paroi de 2/10 de millimètre d'épaisseur, la pression en amont étant de 1 à 4 cm de Hg. La région spectrale étudiée s'étend de 2400 à 1550 Å. Mais $N_2O$ est peu absorbant, ce qui conduit à des couches relativement épaisses (1 à 10 μ environ) et, bien que sa température de solidification soit de 182°K, la température de l'azote liquide n'est pas suffisamment basse pour obtenir une couche homogène et nous avons dû employer comme réfrigérant l'azote sous pression réduite qui permet d'atteindre environ 60°K. Nous avons superposé plusieurs couches évaporées successivement dans des conditions identiques; nous connaissons ainsi les épaisseurs en valeur relative et également la courbe d'absorption en unités arbitraires. Le calcul absolu des quantités condensées sur la fenêtre a été fait à partir des mêmes hypothèses que dans le cas du benzène ([4]) et le résultat ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur; ceci n'intervient d'ailleurs que sur la valeur absolue des coefficients et non sur la forme et la position de la courbe qui sont les données les plus intéressantes.

---

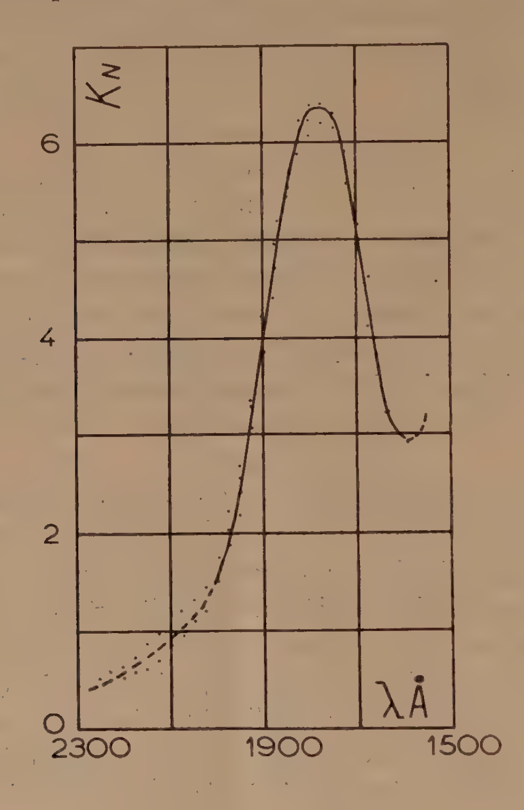
([1]) J. Romand et J. Granier-Mayence, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 824.

([2]) J. Nicolle, B. Vodar et Yeou Ta, *Comm. Soc. Phys.*, janvier 1940 (*J. Phys.*, 1, 1940, 4 S.).

([3]) J. Romand et B. Vodar, *J. Phys.*, 12, 1951, p. 631.

([4]) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 930.

Les résultats obtenus dans ces conditions sont résumés sur la figure 1 où l'on a porté $K_N = \varepsilon c$ en fonction de $\lambda$. La bande observée dont nous admettrons qu'elle correspond à la bande B du gaz (maximum à 1830 Å pour le gaz à 290° K) a son maximum situé à 1780 Å environ, ce qui correspond à un déplacement de 50 Å, soit 1500 cm$^{-1}$, vers les courtes longueurs d'onde; de plus, elle est élargie de 35 Å par rapport à celle du




gaz. D'autre part, nous observons un minimum à 1600 Å et une remontée non figurée sur la courbe car la précision est médiocre dans cette région trop voisine de la limite du spectre. Enfin, une brusque variation de la pente de la courbe se produit à 2 000 Å et la partie comprise entre 2 400 et 2 000 Å se relève nettement ainsi que nous avons pu le constater sur courbe logarithmique.

Ceci laisse supposer que, dans cette région, le spectre du solide est différent de celui du liquide; Vodar [2] n'avait pas, en effet, observé une telle absorption. Or, cette partie de la courbe se présente comme une seconde bande, peu intense qui se superposerait partiellement à la bande B; elle ne peut provenir d'un phénomène d'interférences (couche trop épaisse) ni d'une perte par réflexion (éliminée en faisant les différences sur plusieurs couches); une absorption fictive due à la diffusion semble peu probable étant donné les conditions variées de formation de la couche au cours de

nos expériences. Bien que nous n'ayons jamais constaté de production de NO dans notre étude sur le gaz sous l'influence d'une irradiation, il n'est pas impossible qu'il n'en soit pas de même à l'état solide. Afin de faire varier les conditions de cristallisation, nous nous proposons de reprendre prochainement cette étude à température plus basse (hydrogène liquide).

En ce qui concerne la bande B, une extrapolation rapide nous a montré que, pour le gaz supposé à la température de 60° K, ce maximum ne serait pas à une longueur d'onde inférieure à 1810 Å. Par conséquent, le déplacement de la bande B (30 Å par rapport au gaz à la même température) ne peut pas s'expliquer par un effet de température sur la molécule. Cet effet doit donc être causé par des forces d'interactions entre molécules voisines dans le solide. On sait (5) que les fréquences de vibration de $N_2O$ sont à peine modifiées par le passage de l'état gazeux à l'état liquide; si l'on suppose que le passage de l'état liquide à l'état solide ne les modifie pas davantage, l'état de base $^1\Sigma$ de la molécule $N_2O$ ne doit pas être fortement perturbé, et c'est le niveau excité qui subirait le plus gros déplacement. Il est certain que l'étude infrarouge du solide nous fournirait des précisions sur la modification éventuelle des niveaux vibratoires.

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectroscopique de la liaison hydrogène chez les acides trifluoroacétiques et trichloroacétiques légers et lourds.* Note de M<sup>lle</sup> **Marie-Louise Josien** et M. **Nelson Fuson**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude spectroscopique des acides trifluoroacétiques légers et lourds, entre 650 et 3600 $cm^{-1}$ a été faite récemment par nous (1), (2). La lecture d'un article de M. Davies (3) faite postérieurement nous a incités à analyser de nouveau la complexité des bandes de valence OH.

Il est en effet remarquable que parmi les fréquences des maxima observés (2) dans les larges bandes OH et OD correspondant aux molécules associées, on puisse discerner les termes d'une progression arithmétique de raison *r*.

Le tableau suivant contient, avec les résultats correspondant aux acides trifluoroacétiques, ceux publiés par M. Davies (3) pour l'acide trichloroacétique ordinaire; pour chaque substance, la fréquence la plus élevée corres-

(5) B. Vodar et Yeou Ta, *J. Phys.*, 1, 1940, p. 376.

(1) M. L. Josien, N. Fuson, E. A. Jones et J. R. Lawson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1163.

(2) N. Fuson, M. L. Josien, E. A. Jones et J. R. Lawson, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952 (sous presse).

(3) M. Davies et J. C. Evans, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 342.

pond à la vibration de valence OH du monomère, les autres fréquences aux divers maxima de la bande OH dite associée.

| $CF_3COOD$ (vapeur) (²). | $CF_3COOH$ (vapeur) (²). | $CCl_3COOH$ (en solution dans $CCl_4$) (³). |
|---|---|---|
| 2648 | 3587 | 3497 |
| 2457 | 3248 | |
| 2413 (2648 — 2 × 118) | 3144 (3587 — 2 × 221) | 3077 (3497 — 2 × 210) |
| | 3084 | |
| 2366 | 2985 | 3030 |
| | 2950 | |
| 2290 (2648 — 3 × 119) | 2905 (3587 — 3 × 227) | 2874 (3497 — 3 × 208) |
| 2203 | 2838 | |
| 2164 (2648 — 4 × 121) | 2700 (3587 — 4 × 222) | 2611 (3497 — 4 × 221) |
| | 2598 | |
| 2077 (2648 — 5 × 114) | | 2488 (3497 — 5 × 202) |
| | | 2316 |
| | | 2259 (3497 — 6 × 206) |
| Moyenne de *r* : 118 | Moyenne de *r* : 223 | Moyenne de *r* : 229 |

Une frappante similitude existe entre les bandes que nous avons observées pour l'acide trifluoroacétique et celles analysées par M. Davies pour l'acide trichloroacétique, les raisons des progressions étant du même ordre de grandeur, 223 et 209 respectivement. En ce qui concerne l'acide trifluoroacétique lourd, l'analogie subsiste mais la raison 118 est près de moitié moindre. Enfin les résultats de l'étude de l'acide trichloroacétique lourd, en solution dans le tétrachlorure de carbone [4], nous ont permis de déterminer des maxima distants de 105 $cm^{-1}$ dans la bande OD correspondant aux molécules associées, la forme de cette bande d'absorption étant analogue à celle obtenue pour l'acide trifluoroacétique lourd.

Indépendamment des travaux déjà cités, des essais d'analyse de bandes OH associées ont été publiés par Chulanoskii [5] pour les acides formique, acétique et trichloroacétique. Pour la position des sous-maxima de l'acide trichloroacétique, les auteurs russes ne sont pas d'accord avec Davies [3]; par contre, nous avons pu reproduire les résultats de ce dernier.

Il ne nous semble pas possible cependant de retenir l'interprétation proposée par Davies [3] qui met en jeu des fréquences de combinaison entre la vibration de valence $\nu$ (OH) et la vibration lente des deux molécules associées dans le dimère $\nu$ (O...H). On voit mal une combinaison entre vibrations de molécules associées et vibrations de molécules libres.

Il nous paraît plutôt qu'une explication de la périodicité de la structure des

---

(4) Dr. G. M. Barrow, (communication privée).

(5) V. M. Chulanovskii et P. D. Simova, *Doklady Akad. Nauk* S. S. S. R., **68**, 1949, p. 1033.

bandes OH et OD associées (périodicité qui, sans englober tous les sous-maxima, semble cependant définitivement établie dans les cas étudiés) soit à chercher dans le prolongement des hypothèses émises par Born ([6]) pour expliquer les taches diffuses observées par K. Lonsdale dans la diffraction des rayons X à travers les cristaux de glace. Différentes positions d'équilibre correspondant à différents niveaux d'énergie quantifiées seraient possible pour l'atome d'hydrogène, d'où la série régulière des maxima d'absorption. D'autre part, la masse atomique du deutérium étant double de celle de l'hydrogène, on comprendrait aussi pourquoi la raison de la progression pour les acides légers, fluoré et chloré, est environ le double de celle des acides lourds correspondants ($223/118 = 1,89$; $209/105 = 1,99$); on peut supposer en effet que les constantes de dissociation des dimères carboxyliques léger et lourd sont du même ordre de grandeur ([7]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expériences sur la vitesse de diffusion d'une vapeur dans un gaz.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dunoyer**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude de la diffusion d'un gaz dans un autre peut se faire théoriquement au moyen des équations de la théorie cinétique des gaz. Les formules sont assez simples lorsque la température est uniforme dans tout le volume considéré, le calcul devient extrêmement complexe si cette condition n'est pas remplie.

Ce genre de questions a pris une importance pratique avec le développement de la préparation industrielle de produits fragiles contenant des protéines, qui font intervenir la technique dite « lyophilisation », de séchage sous vide à basse ou très basse température.

La substance à sécher se trouve dans une enceinte où règne une basse pression de gaz résiduel, une partie des parois de l'enceinte étant portée à une température telle que la vapeur émise par la substance à sécher se condense sur cette partie de la paroi. Le problème se pose de savoir quelle est l'influence de la pression de gaz résiduel sur la vitesse de séchage du produit intéressant. Les expériences que nous décrivons répondent à cette question et donnent des indications d'une portée plus générale sur la vitesse de diffusion d'une vapeur dans un gaz lorsque la température n'est pas uniforme dans tout le volume de l'enceinte.

Considérons une ampoule, contenant la substance A à évaporer, plongée

---

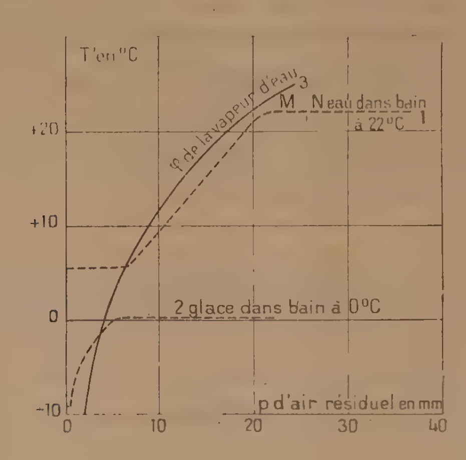
([6]) *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 434.

([7]) R. C. Herman et R. Hofstadter, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 534.

(*) Séance du 27 octobre 1952.

dans un bain (réchauffeur) à une température constante T, cette ampoule est reliée par une courte canalisation à un vaisseau comprenant un condenseur à une température très basse (dans le cas d'évaporation d'eau $<-80°$ C).

Supposons d'abord la canalisation parfaitement vidée d'air. La tension de vapeur de A à la température T étant appréciable, A s'évapore et la vapeur se condense sur les parois du condenseur. L'évaporation entraîne un abaissement de la température de A.




La théorie montre ([1]) et l'expérience vérifie que la masse de A tend très rapidement vers une température limite T′([2]) ($T' < T$) fonction seulement de la nature de A, de la température T et d'un coefficient C, caractéristique de la canalisation. D'autre part, lorsque l'équilibre est atteint, si $n$ est le nombre de molécules de A évaporées par seconde et $\lambda$ la chaleur latente de vaporisation, on a

$$n\lambda = H(T - T'),$$

H étant fonction de la masse de A, de sa chaleur spécifique et du contact thermique entre le bain réchauffeur et la substance A. Pour un appareil et une masse A donnés, H est constant. On voit que T′ est fonction linéaire de $n$, soit, de la vitesse d'évaporation.

Supposons maintenant que la canalisation ne soit pas vide, mais qu'il y règne une pression $p$ d'air résiduel. La diffusion des molécules de A vers le condenseur sera ralentie, l'évaporation de même, et, par suite, la température d'équilibre T′ sera plus élevée. Si l'on mesure T′ pour différentes

---

([1]) L. Dunoyer, *Le Vide*, nos 34-35, 1951, p. 1025; *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1080.

([2]) La vérification expérimentale des lois physiques de la lyophilisation, sera publiée dans un prochain numéro de la revue *Le Vide*. On verra que, dans le cas de la glace, la loi n'est pas absolument rigoureuse mais s'en approche suffisamment pour l'application qui en est faite ici.

valeurs de $p$, on suivra la variation relative de la vitesse d'évaporation, ou de la vitesse de diffusion des molécules A vers le condenseur, en fonction de $p$.

*Expériences.* — Dans l'appareil schématiquement décrit plus haut, nous avons étudié la vitesse d'évaporation : 1° de la glace, la température du réchauffeur $T = 0°C$; 2° de l'eau liquide, $T = 22°C$. La température d'équilibre $T'$ était mesurée avec un petit couple thermoélectrique Cu-constantan introduit dans l'ampoule.

Les résultats sont reproduits sur la figure. La portion MN de la courbe 1 montre que tant que la pression $p$ d'air résiduel est nettement supérieure à la tension de vapeur $\varphi$ de l'eau à T°, (courbe 3), aucune évaporation ne se produit. En M, pour $p$ voisin de $\varphi$, la vitesse d'évaporation s'accroît très rapidement, $T'$ décroît. La vitesse d'évaporation devient pratiquement constante pour $p$ de l'ordre du millimètre.

Dans le cas de la glace (courbe 2) le phénomène a la même allure, mais les valeurs de $p$ et de $T'$ sont changées.

Ces courbes montrent que pour $p > \varphi$, la diffusion des molécules d'eau dans l'air se fait extrêmement lentement, lorsque $p \approx \varphi$, la vitesse de diffusion s'accroît très rapidement, la vapeur d'eau pousse devant elle l'air résiduel.

Le résultat pratique de ces observations est que dans les appareils de lyophilisation, la pression limite des pompes utilisées n'a pas besoin d'être extrêmement basse, une bonne pompe à palettes suffit, sauf dans le cas exceptionnel où l'on veut sécher une substance à extrêmement basse température.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déterminations cryoscopiques précises relatives aux méta- et polyphosphates alcalins.* Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Les méta- et polyphosphates alcalins existent à des degrés de polymérisation différents, que l'on détermine en général par cryoscopie lorsqu'il existe un solvant convenable; tel n'est pas le cas de certaines variétés que l'on suppose fortement condensées. Or des auteurs ont émis des doutes sur la possibilité d'existence de polymères (monométa, dimétа)[1] [2] décrits par ailleurs [3] [4] ou proposent pour les résultats relatifs à d'autres polymères (triméta) des interprétations différentes de celles généralement admises [5]; aussi nous a-t-il paru utile d'effectuer de nouvelles déterminations cryoscopiques.

Remarquons d'abord que la cryoscopie effectuée dans l'eau ne conduit à des

---

(1) Thilo, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 267, 1951, p. 65.
(2) Ebel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 621 et 732.
(3) Rechid, *Thèse*, Paris, 1933, p. 13.
(4) Kantzer, *Thèse*, Paris, 1950, p. 50.
(5) Salih et Hisar, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 806.

résultats valables que si l'on connait le degré de dissociation $\alpha$ du sel dissous; des mesures de conductibilité en donnent une valeur approchée : $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$; or nous avons constaté qu'il est rarement possible de fixer par extrapolation la valeur de $\lambda_\infty$. De plus, dans le cas de phosphates fortement polymérisés $(PO_3)_n M_n$, l'abaissement cryoscopique est provoqué par l'ion $(PO_3^-)_n$ et les $n$ ions $M^+$ (en supposant l'ionisation totale) et la précision sur la valeur de $n$ devient très faible. Néanmoins, les degrés 3 (triméta) et 4 (tétraméta) déterminés autrefois en solution aqueuse n'ont jamais été contestés même lorsque de nouveaux modes opératoires ont été utilisés. Nous faisons allusion ici à l'emploi préconisé par M. Darmois et ses élèves [6] d'hydrates salins $SO_4Na_2 10H_2O$ et de mélanges eutectiques $SO_4Na_2$-glace; l'addition d'un sel au solvant entraîne une variation respectivement du point de transition : 32°,38 et du point de fusion : — 1°,2. Pour les sels de sodium, l'abaissement est dû aux seuls ions $(PO_3^-)_n$ et aux molécules $(PO_3Na)_n$ non dissociées, l'ion $Na^+$ commun au sel et au sulfate n'intervenant pas dans le phénomène. Il est inutile ici de connaître le degré de dissociation et l'on peut alors déterminer $n$ avec précision même lorsqu'il s'agit de polymères assez élevés à condition qu'ils soient solubles (cas du métaphosphate vitreux de Graham).

Quant aux mesures effectuées antérieurement à l'aide du sel de Glauber à 32°,3, deux objections sont à formuler. Tout d'abord, l'instabilité des méta- et polyphosphates en solution exige d'opérer à basse température pour limiter le retour vers le pyro- ou l'orthophosphate. De plus, l'intérêt de cette méthode disparaît lorsqu'on l'applique aux métaphosphates de potassium de Kurrol, insolubles dans l'eau, mais solubles dans le sel de Glauber. Dans ce cas, d'une part, les valeurs de $n$ sont probablement élevées et, les ions $K^+$ intervenant, la précision des mesures est très diminuée; d'autre part, les calculs effectués supposent la dissociation totale faute de pouvoir la déterminer. Ces restrictions concernent en particulier la valeur $n = 8$ attribuée [7] à la variété I de sel de Kurrol (stable à $t \leq 450°$).

Nous nous sommes inspirés pour nos mesures d'un montage déjà décrit [8] : enregistrement photographique de faibles variations de températures grâce à l'emploi de couples thermoélectriques à soudures multiples; les abaissements cryoscopiques sont mesurés à 1/1000° près. Après étalonnage l'appareil a servi à une première série de déterminations relatives aux ortho-, pyro-, méta- et polyphosphates de sodium. Pour le trimère et le tétramère, dont les structures cristallines et les formules de constitution sont connues, le degré de polymérisation est confirmé. Nous donnons en outre les résultats nouveaux relatifs au sel de Graham.

---

(6) Darmois, *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 762.
(7) Bonneman, *Thèse*, Paris, 1941, p. 75.
(8) Darmois, Doucet et Rolin, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 68.

En général, on désigne sous ce nom l'ensemble des produits vitreux résultant de la trempe après fusion de l'orthophosphate $PO_4H_2Na$ seul ou mélangé à l'orthophosphate $PO_4HNa_2$; dans ce dernier cas le rapport $P_2O_5/Na_2O \neq 1$.

D'une part, on sait que la déshydratation de l'orthophosphate $PO_4H_2Na$ conduit à des mélanges de métaphosphates évoluant différemment suivant les conditions de chauffage [9]; d'autre part, notre intention était d'étudier des corps définis pour lesquels $P_2O_5/Na_2O = 1$. Aussi avons-nous préféré utiliser comme produit de départ le trimétaphosphate $(PO_3Na)_3$ stable jusqu'à son point de fusion que nous pouvons préciser P.F. $= 630° \pm 2°$, alors que les points de fusion indiqués pour les sels de Graham de diverses origines s'échelonnent de 610° à 640°. Les échantillons suivants de métaphosphate vitreux ont été préparés par chauffage (dans l'or ou le platine) et trempe à : 650°, 5 m; 950°, 5 m; 1150°, 5 m et 2 h 1/4; 1300°, 2 h 1/4.

Pour tous ces produits le rapport $P_2O_5/Na_2O = 1$; ils se dissolvent facilement à 0° jusqu'à 25 g/l; les abaissements cryoscopiques sont alors assez importants pour être mesurés avec précision. Signalons que les solutions de sel de Graham à 0° sont stables, ainsi que le prouvent nos mesures de conductibilité en fonction du temps et aussi des essais de chromatographie sur papier publiés récemment [2].

Dans nos conditions de chauffage et de trempe, tous les produits semblent présenter le même degré moyen de polymérisation : $n = 40$, voisin de celui trouvé par Karbe et Jander [10] à l'aide de mesures de dialyse. Mais nous n'avons pas observé les variations de $n$ en fonction de la température de trempe indiquées par ces auteurs ($n = 88$ à 1150°), même en reproduisant leur mode opératoire : écoulement rapide du liquide dans $CCl_4$ refroidi par la neige carbonique. De toutes manières, il est intéressant de noter l'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanisme de l'action des solutions ionisées d'hydrogène sulfuré sur le fer et l'acier.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Amiot**, présentée par M. Albert Portevin.

Des phénomènes de fragilité et de rupture ont été signalés, à diverses reprises, sur l'acier mis en contact suffisamment prolongé avec de l'hydrogène sulfuré; ils se rencontrent plus particulièrement dans l'industrie du pétrole (extraction et raffinage) et ont généralement été attribués à une corrosion du métal par le gaz.

Nous avons été conduits à étudier le problème tout d'abord sur des cas réels et ensuite à le reproduire et à l'analyser au laboratoire. Le processus

(9) Boullé, *Thèse*, Paris, 1941, p. 29.
(10) *Kolloïd. beihefte*, 1942, p. 60.

de propagation des fissures, génératrices de cassures ultérieures (fissures très fines, à propagation tantôt intercristalline, tantôt transcristalline) et leur localisation préférentielle dans les volumes de métal écroui ou sous contrainte mécanique, nous ont amenés, par analogie, à rechercher si le fer ou l'acier mis en contact avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré absorbe de l'hydrogène et accuse la fragilité correspondante.

De l'hydrogène sulfuré, préparé avec de minutieuses précautions tendant à éviter qu'il ne soit souillé de traces d'acide chlorhydrique, servit à saturer de l'eau distillée. Des fils d'aciers extra-doux recuits ($C = 0,08$ à $0,10$ %) furent mis en contact avec cette solution et ensuite étudiés avec les résultats suivants :

Valeur moyenne initiale du nombre des pliages avant rupture : 20;
Valeur après 48 h de contact avec la solution : 8.

Si, après 48 h d'immersion dans la solution, les fils sont placés 15 jours dans du mercure sous un tube à gaz, un volume d'hydrogène de $12,4\ \text{cm}^3/100$ g est dégagé à 15°C et la valeur moyenne des pliages avant rupture remonte à 18. De même, par étuvage à 100° C, d'une durée de 1 h, les caractéristiques de pliage reprennent leur valeur initiale de 20.

Des expériences complémentaires en milieu gazeux ont montré que le même phénomène se produit par séjour de 48 h dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, saturée d'humidité, mais n'a pas lieu en atmosphère sèche.

On peut en conclure que le fer ou l'acier (à structure $\alpha$) placé dans une solution aqueuse saturée de gaz $H_2S$, ou dans une atmosphère humide de ce même gaz, absorbe de l'hydrogène, avec apparition d'une fragilité, à caractère fugace, identique à celle que l'un de nous a précédemment étudiée par chargement du métal à l'aide d'une attaque en solution acide ou d'une électrolyse [1].

La nécessité de la présence d'eau pour l'apparition de la fragilité suggère un rôle de l'ionisation de $H_2S$ dans ce milieu, les ions $H^+$ formés diffusant facilement dans le métal. En vue de vérifier ce point, nous avons mis en solution le gaz $H_2S$ dans un liquide à pouvoir inducteur spécifique suffisamment inférieur à celui de l'eau ($K = 80$), pour qu'il n'y ait pas ionisation : effectivement, dans une solution saturée en $H_2S$ de benzène cristallisable ($K = 2,3$), aucune fragilité du métal n'apparaît et corrélativement la formation de sulfure de fer qui a lieu dans une solution saturée aqueuse ne se produit pas.

En résumé, de nos essais on peut conclure que l'ionisation faible mais réelle de $H_2S$ dans l'eau, joue un rôle essentiel dans les phénomènes de fragilité déclenchés par ce composé dans le fer et l'acier : les ions $H^+$ de

---

(1) P. Bastien, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 105; **212**, 1941, p. 706; **220**, 1943, p. 820.

la solution pénètrent directement dans le réseau du fer d'où ils peuvent ségréger, avec apparition de fragilité, dans les défauts de la structure cristalline, sous l'influence de tensions internes suffisantes pour provoquer la mise en mouvement des dislocations ([2]). Corrélativement, les ions $S^{--}$ viennent se décharger sur la surface du métal avec formation de sulfure FeS et déplacement de l'équilibre ionique dans la solution aqueuse, provoquant la formation de nouveaux ions $H^+$.

Il est à souligner que la formation de FeS est un phénomène de corrosion banal accompagnant la diffusion de l'hydrogène dans le réseau du fer : elle n'est pas la cause de la fragilisation du métal, qui est seulement due à la pénétration de l'hydrogène, ainsi qu'en témoignent le caractère provisoire de cette fragilité et sa disparition par départ spontané du gaz.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'existence d'une discontinuité de polarisation cathodique du platine dans l'électrolyse des solutions acides diluées.* Note de M. **Luc-Henry Collet** et Mlle **Marie-Christine Pommier**, présentée par M. Eugène Darmois.

La complexité du phénomène d'électrolyse est telle qu'il n'est pas possible d'en faire deux expériences identiques. C'est ainsi que la force contre-électromotrice de polarisation des électrodes ne peut être déterminée avec quelque reproductibilité, que l'on s'adresse à la recherche du seuil d'électrolyse visible, au tracé des courbes tension-courant, ou encore à l'étude de la dépolarisation en court-circuit. Les meilleures méthodes sont celles qui utilisent la dépolarisation spontanée, par l'établissement des courbes $e = f(t)$ à l'oscillographe cathodique ou à l'électromètre, sauf, dans ce cas, pour les quelques secondes qui suivent la rupture du courant polarisant.

C'est cette dernière méthode que nous avons reprise, en y apportant quelques précautions dont la plus nouvelle consiste à limiter les phénomènes de diffusion en réduisant la durée de polarisation, autant qu'il est possible pour atteindre la saturation avec une densité de courant donnée. Le voltamètre peut être mis en communication, par le jeu d'un interrupteur-inverseur, soit avec une batterie d'accumulateurs (polarisation), soit avec un électromètre à quadrants (dépolarisation). Les électrodes, qui sont des fils de 5/10 de millimètre de diamètre et de quelques centimètres de longueur, sont polarisées, sous des tensions de quelques volts, pendant quelques secondes ou quelques minutes, selon que l'on étudie des solutions plus ou moins concentrées (par exemple : 2 V, 1 s pour 1 normale; 6 V, 1 m pour $10^{-3}$ N, etc.).

([2]) P. Bastien et P. Azou, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 147; 232, 1950, p. 69.

Nous avons étudié la dépolarisation du platine dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Les courbes $e = f(t)$ ainsi obtenues (*fig.* 1) sont très reproductibles à la précision de l'électromètre (1 à 2 %). Elles présentent un *premier palier* dont l'ordonnée est indépendante, dans de larges limites, des conditions de l'expérience, mais dont la durée est fonction de la quantité d'électricité polarisante, un minimum étant nécessaire pour qu'il apparaisse. La f. é. m. diminue ensuite très rapidement, puis on observe un deuxième palier, plus long, mais moins net que le premier, avec une légère remontée avant la décroissance finale.

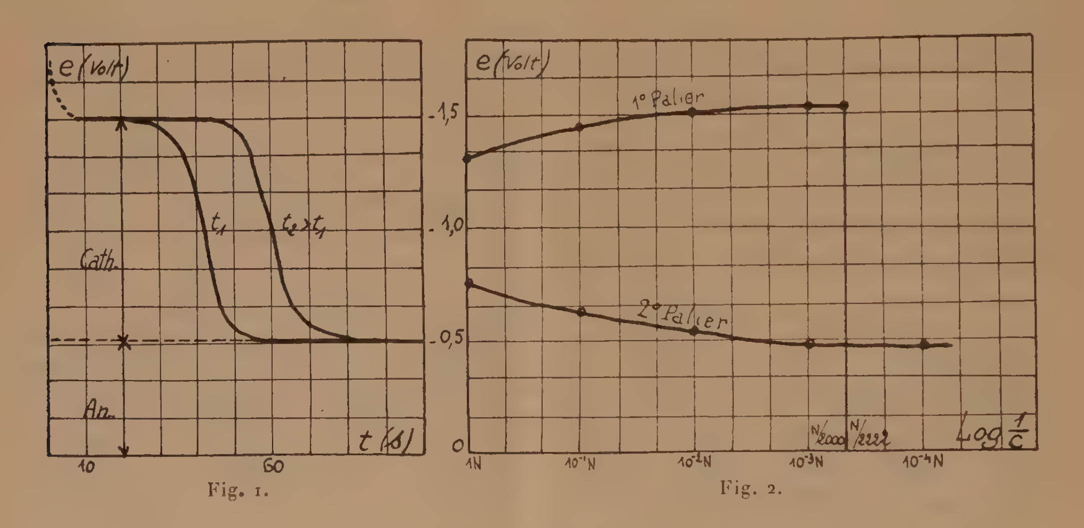



Fig. 1. Fig. 2.

Cette existence d'un premier palier n'est pas propre à l'acide chlorhydrique, nous l'avons observé avec l'acide sulfurique. Pour d'autres métaux, au contraire, il n'apparaît pas (argent, cuivre, etc.); il semble, cependant, que l'on obtienne un équilibre avec le fer.

Si l'on étudie séparément le potentiel de la cathode et celui de l'anode par rapport à une électrode de référence, on constate que le premier palier est dû à la cathode qui reste donc, un certain temps, en équilibre électrique avec la solution, puis se dépolarise très rapidement. Le deuxième palier est relatif à l'anode dont la dépolarisation est continue et très lente.

Nous nous étions d'abord proposé d'étudier les variations en fonction de la concentration, de la f. é. m. de polarisation des électrodes. Celle-ci n'étant guère définissable, nous avons pensé qu'il serait intéressant de considérer la valeur plus reproductible du premier palier obtenu par la méthode précédente.

Nos expériences ont porté sur les solutions chlorhydriques depuis la normale jusqu'à $10^{-4}$ N et au delà. Les résultats sont donnés sur la figure 2. Les ordonnées des premiers paliers croissent, celles des seconds décroissent

et toutes deux tendent vers une limite (1,54 et 0,45 V respectivement) pour les grandes dilutions.

Ces recherches nous ont amenés à l'observation d'un phénomène extrêmement curieux : brusquement, entre les concentrations N/2 000 et N/2 222, il devient impossible d'obtenir le premier palier; on trouve, quand le spot est stabilisé (10 s environ), une f. é. m. bien plus faible (1,13 V) qui diminue aussitôt pour atteindre le deuxième palier, celui-ci ne présentant aucune discontinuité. Ceci signifie que l'*équilibre électrique qui peut exister entre le platine polarisé par l'hydrogène et la solution acide devient, tout à coup, impossible lorsque la concentration de celle-ci atteint la valeur* N/2 000.

L'existence même d'un équilibre n'impose pas une conception chimique de la polarisation (formation tout à fait hypothétique d'hydrures de platine) et s'interprète très bien en supposant que la couche superficielle d'hydrogène, responsable de la polarisation, est régénérée, au fur et à mesure de sa destruction par diffusion lors de la dépolarisation, par l'hydrogène occlu dans le platine. Nous n'avons pu donner encore une interprétation aussi satisfaisante de la disparition subite de cet équilibre.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la classification géométrique des liaisons chimiques. Définition géométrique des fonctions chimiques.* Note (*) de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons ([1]) proposé une classification des liaisons chimiques basée sur l'organisation des noyaux au voisinage de ceux qui constituent la liaison. Dans le cas des liaisons carbone-carbone, par exemple, au lieu de distinguer entre trois classes quantifiées de liaisons (simples, doubles ou triples) entre lesquelles se situent une multitude de liaisons partielles qui viennent remplir continûment les intervalles ainsi créés, nous distinguons six classes de liaisons notées

$$C_{4t}C_{4t};\quad C_{3p}C_{3p};\quad C_{2p}C_{2p};\quad C_{4t}C_{3p};\quad C_{4t}C_{2p};\quad C_{3p}C_{2p}.$$

Il est intéressant de voir dans quel intervalle varie pour chacune de ces classes les grandeurs caractéristiques de ces liaisons. D'après l'étude des déterminations expérimentales des distances interatomiques on est conduit au tableau ci-après.

Ce tableau montre que la distance médiane correspondant pour chaque classe de liaison au milieu de l'intervalle de variation de sa longueur, croît régulièrement avec la somme des ordres des voisinages des deux carbones constituant la liaison.

(*) Séance du 27 octobre 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 50.

*Distances en angströms.*

| Notation de la liaison. | Distance la plus fréquente. | Domaine de variation. | Valeur médiane. |
|---|---|---|---|
| $C_{2p}C_{2p}$ | 1,20 | 1,19 à 1,39 | 1,29 |
| $C_{2p}C_{3p}$ | 1,43 | 1,42 à 1,46 | 1,44 |
| $C_{2p}C_{4t}$ | 1,48 | 1,45 à 1,49 | 1,47 |
| $C_{3p}C_{3p}$ | 1,40 | 1,32 à 1,60 | 1,46 |
| $C_{3p}C_{4t}$ | 1,51 | 1,47 à 1,58 | 1,53 |
| $C_{4t}C_{4t}$ | 1,54 | 1,51 à 1,60 | 1,56 |

Par contre la distance la plus fréquente dans chaque classe ne croît pas aussi régulièrement : la distance la plus fréquente relative à la classe 3-3 est, en effet, particulièrement courte. Notons enfin que le domaine de variation des distances est particulièrement étendu pour les classes 2-2 et 3-3 et atteint 0,3 Å alors qu'il n'arrive même pas à 0,1 Å pour les autres classes.

La notation géométrique spéciale proposée par Vroelant et Daudel ([2]) pour les liaisons $C_{3p}C_{3p}$ des hydrocarbures conjugués alternants permet de mettre en évidence une structure fine dans la classe considérée. L'observation des longueurs $C_{3p}C_{3p}$ mesurées ([3]) chez le pyrène, l'ovalène, le naphtalène et l'anthracène permet de définir les domaines de variation suivants :

| Notation. | Longueur (Å). | Notation. | Longueur (Å). |
|---|---|---|---|
| (4, 4, 4, 4) | 1,44 ±0,02 | (3, 3, 4) ou (2, 2) | 1,40 ±0,01 |
| (2, 3, 4) | 1,425±0,025 | (2, 3) | 1,375±0,02 |
| (3, 3, 4, 4) | 1,415±0,025 | (3, 3) | 1,37 ±0,025 |

*Il semble donc clairement établi que la longueur d'une liaison dépend de l'organisation géométrique des noyaux au voisinage de ceux qui constituent la liaison* dans le cas des molécules différenciées qui nous ont servi au cours de cette étude.

Nous avons effectué une étude similaire et trouvé des résultats comparables dans le cas des énergies de dissociation.

Notre notation géométrique peut naturellement servir à noter les fonctions. La fonction cétone, par exemple, contient un noyau de carbone entouré de trois noyaux voisins *coplanaires* et sera donc notée :

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!C_{3p}O.$$

A cette organisation géométrique est liée l'organisation électronique et l'ensemble des propriétés.

---

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 36, 217; *Voir* aussi Chalvet et coll., *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 365.

([3]) D'après J. M. Robertson, 207 A, 1951, p. 101.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage analytique de l'eau.* Note de MM. **Jacques Aubry** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Louis Hackspill.

De petites quantités d'eau dissoutes dans de l'éther sont précipitées quantitativement sous forme d'hydrate défini par addition d'une solution saturée de bromure de lithium dans l'éther anhydre,

Les molécules d'eau se trouvant dans un échantillon peuvent être si diversement associées qu'il est de nombreux cas où la détermination de l'eau non combinée demeure délicate. De très nombreuses méthodes ont été mises au point. Les plus couramment employées sont celles qui font appel à une séparation par séchage, distillation ou absorption. Les méthodes basées sur une réaction chimique sont d'un emploi plus limité, exception faite toutefois de la méthode de Karl Fischer dont le réactif ramène la détermination analytique de l'eau à un dosage volumétrique ([1]).

Les difficultés que l'on rencontre dans la détermination de l'eau par voie chimique proviennent surtout du fait que l'on est obligé d'opérer en milieu non aqueux avec le plus souvent des réactifs solides qui réagissent incomplètement. Le réactif de Fischer, une solution d'iode, d'anhydride sulfureux, de pyridine dans le méthanol, permet de déterminer l'eau dans de très nombreux produits organiques et minéraux ([2]). La méthode que nous proposons s'inspire de la même idée, faire entrer l'eau dans une réaction chimique simple au moyen d'un réactif liquide. Alors que le bromure de lithium est très soluble dans l'éther anhydre (50 g/l), l'hydrate défini $BrLiH_2O$ qui seul se forme lorsqu'on mélange une solution homogène d'eau dans l'éther à une solution saturée en bromure de lithium dans l'éther est insoluble dans le milieu. Après isolement de ce bromure hydraté, la détermination analytique des ions $Br^-$ permet de connaître la quantité d'eau ainsi précipitée.

En utilisant cette réaction il est possible de doser de petites quantités d'eau dans l'éther éthylique, l'éther de pétrole, l'huile de paraffine, le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

*Mode opératoire.* — La solution saturée de bromure de lithium dans l'éther anhydre est préparée et stockée dans un ballon en communication avec une burette. Une pastille de verre fritté permet de filtrer le réactif au moment de l'emploi. La précipitation de l'eau sous forme d'hydrate est faite dans un ballon sur lequel on a soudé, sur la partie supérieure, en plus du rodage qui le relie à la burette, une pastille de verre fritté qui permet de filtrer et de laver par

---

([1]) K. Fischer, *Angew.-Chem.*, 48, 1935, p. 394-396.

([2]) J. Mitchell et D. M. Smith, *Aquametry*, 1948, Interscience Publishers, New-York.

surpression de gaz sec à l'abri de l'humidité atmosphérique. L'agitation est assurée magnétiquement.

L'eau à déterminer est préalablement dissoute dans une quantité suffisante d'éther anhydre puis précipitée avec agitation par addition goutte à goutte de la solution saturée de bromure de lithium. On s'arrête lorsque de nouvelles quantités de réactif n'amènent plus de précipitation. Le précipité est filtré sous pression d'air sec, lavé à l'éther anhydre et repris par l'eau. La détermination des ions $Br^-$ de la solution ainsi obtenue nous permet de connaître la quantité d'eau cherchée :

$$1\ \text{cm}^3\ NO_3Ag\ \frac{N}{10} \rightarrow 1{,}8\ \text{mg}\ H_2O.$$

Pour la détermination de l'eau mélangée à des solvants autres que l'éther, il est indispensable de n'effectuer la précipitation de l'hydrate qu'après avoir obtenu par addition d'éther anhydre et par agitation, une solution ternaire eau-éther-solvant bien homogène.

Il est commode d'opérer sur des quantités d'eau comprises entre 50 et 100 mg, la précision obtenue est de l'ordre de 1 %. On peut néanmoins déterminer avec une bonne précision des quantités d'eau de l'ordre de 10 mg.

Le dosage de l'eau est possible également sur des corps solides, soit en extrayant l'eau à l'aide d'un solvant comme le xylène, soit en faisant agir directement le réactif. Mais dans ce cas on dose simultanément les molécules d'eau faiblement liées chimiquement comme l'eau de cristallisation des hydrates.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs d'anions sur les aldéhydes aliphatiques*. Note de MM. **Georges Durr** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs montrent que les échangeurs d'anions sous leur forme basique crotonisent les aldéhydes aliphatiques.

On sait depuis longtemps que les aldéhydes aliphatiques se crotonisent pour aboutir à des molécules plus complexes. Perkin a notamment montré que cette condensation peut être réalisée en traitant l'œnanthol par une solution diluée de KOH alcoolique. On obtient de l'œnanthylidène-œnanthol

$$CH_3-(CH_2)_5-CH=C(C_5H_{11})-CHO$$

et, en faible proportion, du méthylal-6 *bis*-pentyl-8.10 heptadécatriène-6.8.10. Le KOH alcoolique joue le rôle de catalyseur de condensation [1].

Nous avons pensé qu'il serait possible de réaliser cette même condensation

[1] Perkin, *Ber. der chem. Gesells.*, 15, 1882, p. 2804.

à l'aide des échangeurs d'anions sous leur forme hydroxylée et en milieu non aqueux.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en employant l'Amberlite IR-4B, résine de la famille des polyalkylènes-polyamines. Pour avoir cette résine sous sa forme basique, on la traite par une solution de NaOH (4 %) puis on lave jusqu'à pH voisin de 7 et sèche à l'étuve (60° C).

Nos essais ont été conduits de la façon suivante : Dans un ballon de Vigreux de 250 cm³ on introduit 100 g d'œnanthol et 5 g d'échangeur basique; un thermomètre plongeant dans le liquide indique la température de réaction du mélange; la tubulure latérale du ballon communique avec un récepteur refroidi à l'eau. La durée de chaque essai est de 1 heure. On laisse ensuite refroidir, sépare l'échangeur par filtration sous vide et fractionne le liquide.

Des essais réalisés à différentes températures nous ont montré que la température optima est voisine de 125° C (entre 120 et 130°). Au-dessous de 120° la réaction est lente, au-dessus de 130° l'échangeur devient pâteux et se dissout dans le mélange liquide; il est impossible de le filtrer avant le fractionnement.

Nous avons également vérifié : 1° que l'œnanthol seul, chauffé dans les mêmes conditions, reste inchangé : la condensation est donc bien due à la présence de l'échangeur; 2° que l'échangeur employé sous sa forme chlorée, et non sous sa forme hydroxylée, ne donnait aucun résultat : la partie active de l'échangeur est donc bien son groupement basique $OH^-$; les groupements-$NH_2$ sont sans action, ce qui semble indiquer que l'échangeur d'anions employé peut être assimilé comme force, à une base quaternaire organique.

*Moyenne des résultats obtenus dans six essais.*

| | |
|---|---|
| Eau | 4 cm³ |
| Œnanthol non réagi | 24 g |
| Œnanthylidène-œnanthol | 37 g |

Le résidu n'a pas été complètement identifié; par distillation il donne une proportion assez forte de méthylal-6 *bis*-pentyl-6.8 heptadécatriène-6.8.10 ($C_{28}H_{50}O$).

Il nous a paru intéressant aussi d'essayer l'emploi du même échangeur non régénéré ni lavé, pour des opérations successives. Pour chaque essai on a employé 100 g d'œnanthol; la quantité initiale d'échangeur était de 5 g.

*Résultats.*

| | Essai I. | Essai II. | Essai III. |
|---|---|---|---|
| Eau | 4 cm³ | 4 cm³ | 2,5 cm³ |
| Œnanthol non réagi | 27 g | 40 g | 55 g |
| Œnanthylidène-œnanthol | 41 g | 45 g | 38 g |

Le même échangeur peut donc servir pour plusieurs opérations successives. Cependant il se ramollit à l'usage, devient pâteux et par suite inutilisable.

Enfin nous avons essayé d'autres échangeurs d'anions sous leur forme basique et nous avons remarqué que plus ces échangeurs étaient résistants à la chaleur, moins ils étaient actifs comme catalyseurs de condensation.

Il semble donc possible de réaliser la crotonisation des aldéhydes à l'aide des échangeurs basiques; les résultats sont d'autant meilleurs que l'échangeur est plus sensible à la chaleur : il se gonfle, devient perméable, et la surface de contact augmente.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres aldéhydes de la série aliphatique et des séries aromatique et hétérocyclique ainsi qu'à des condensations plus complexes, telles que celles des cétones entre elles ou des cétones avec les aldéhydes.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un réactif d'attaque révélant les hétérogénéités de concentration dans les alliages d'aluminium.* Note (*) de Mme **Charlotte Buckle**, Mlle **Christiane Changarnier** et M. **Jean Calvet**, transmise par M. Pierre Chevenard.

La mise en évidence des gradients de concentration dans les solutions solides hétérogènes à base d'aluminium est une préoccupation du métallurgiste. Nous avons trouvé qu'une solution aqueuse à 4 % de permanganate de potassium et à 2 % de soude donnait des résultats meilleurs que les solutions de soude, les mélanges d'acides et l'oxydation anodique utilisés jusqu'à présent (comparer les figures 1 et 2). De plus, son domaine d'application est presque général car il s'étend aux alliages Al-Mg, Al-Cu, Al-Si, Al-Mn, Al-Cr, et Al-Ti.

Le réactif, déjà appliqué à la métallographie des aciers à coupe rapide [1], n'attaque presque pas les alliages d'aluminium et, d'une manière générale, ne corrode pas la surface et les joints des grains. Son action est due à la formation d'une mince couche d'un produit d'oxydation, dont l'épaisseur, et par conséquent la couleur d'interférence, varient d'une façon très sensible en fonction de la concentration de la solution solide. L'état physique de la surface a peu d'importance et la préparation des échantillons n'exige pas de très grandes précautions. Le polissage électrolytique donne les meilleurs résultats car la succession des couleurs est en général plus nette; mais un polissage de 3 mn sur feutre avec de l'alumine 24 h convient très bien; parfois même, un simple dégrossissage sur émeri ou à la lime est suffisant. En revanche, une grande propreté de l'échantillon et sa mise en contact rapide avec la solution étant absolument nécessaires, il faut laver soigneusement l'échantillon

(*) Séance du 27 octobre 1952.

(1) E. C. Groesbeck, *Bur. Std. Sc. Paper*, n° 20, 1925, p. 518, 546.

à l'eau et à l'alcool puis, après séchage, le plonger rapidement dans le réactif en agitant constamment. Après 20 s à 3 mn, selon le cas, on lave et l'on fait sécher; on évite alors de toucher ou de frotter la surface, la couche formée étant en général très fragile.

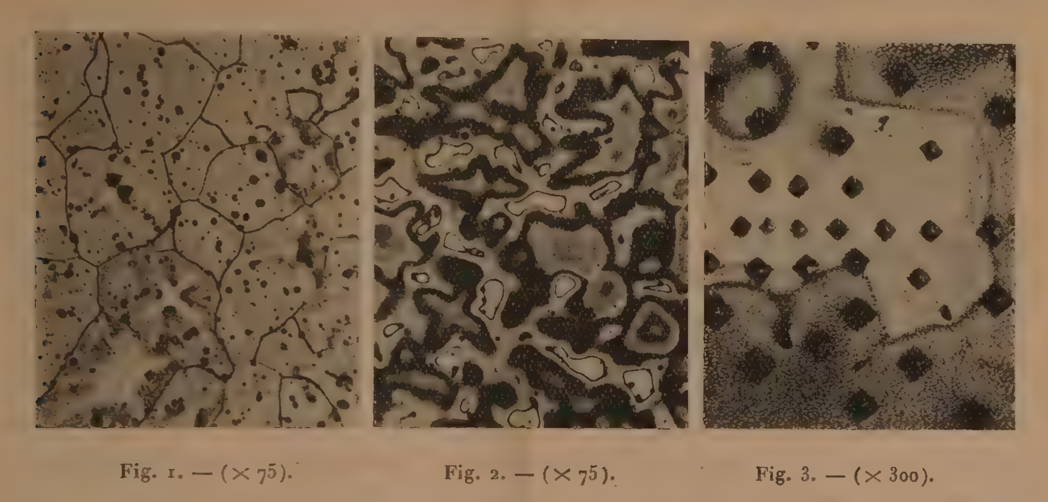


Fig. 1. — (× 75). Fig. 2. — (× 75). Fig. 3. — (× 300).

Fig. 1. — Alliage à 8 % Mg en cours d'homogénéisation. Attaque prolongée au réactif de Dix et Keller. — Fig. 2. Même échantillon attaqué au réactif au permanganate. Les zones les plus claires sont les régions de la solution solide les plus riches en Mg. — Fig. 3. Le changement de taille des micro-empreintes (charge constante 13,6 g) révèle la variation des teneurs en Mg correspondant à la succession des colorations.

Certains constituants sont colorés par l'action du réactif, par exemple $Al_3Fe$, $Al_3Ni$, Si; d'autres ne sont pas du tout modifiés, par exemple $Al_3Mg_2$, $Al_2Cu$, $SiMg_2$, $Al_6Mn$, $Al_7Cr$, $Al_3Ti$; les hétérogénéités de concentration sont révélées d'une façon extrêmement nette. Dans les alliages Al-Mg, par exemple, on constate que la phase $Al_3Mg_2$ reste blanche, les zones les plus concentrées en magnésium deviennent gris blanc, et la teinte passe en général du jaune clair au jaune rouge de plus en plus foncé quand on va vers les faibles concentrations (*fig.* 2). Les variations de la microdureté sont en accord avec les variations de concentration correspondant à la succession des couleurs (*fig.* 3).

L'action prolongée du réactif peut aussi mettre, en même temps, en évidence la texture cristalline par coloration des grains dans certains alliages, surtout dans les alliages Al-Cu. C'est un avantage pour l'examen des alliages techniques du type Duralumin où l'on a ainsi, sur une même préparation, une vue d'ensemble des cristaux de la solution solide et des constituants qui y sont inclus bien meilleure que par l'emploi du réactif de Dix et Keller. Enfin, l'emploi du réactif au permanganate est avantageux pour révéler la variation de concentration dans les zones de diffusion et en particulier dans les couches de placage.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur la susceptibilité magnétique du sol.* Note de M. **Eugène Le Borgne**, présentée par M. Charles Maurain.

Premiers résultats d'une étude magnétique de sols bretons. La susceptibilité de la couche superficielle est, en général, nettement supérieure à celle des roches sous-jacentes : la susceptibilité massique, qui est de l'ordre de $10^{-5}$ u. e. m. pour les schistes et les granites examinés, est de l'ordre de $10^{-4}$ u. e. m. et atteint parfois $10^{-3}$ u. e. m. pour la couche superficielle.

Au cours d'une étude sur les anomalies magnétiques de la Bretagne centrale ([1]) j'avais observé que la terre de surface était souvent fortement magnétique. Ayant procédé à une récolte systématique d'échantillons, j'ai mesuré d'abord leur susceptibilité, ce qui m'a donné les premiers résultats qui suivent. Les échantillons recueillis (9 échantillons de granite, 11 échantillons de schiste et près de 300 échantillons de sol) proviennent pour la plupart d'une zone couvrant une surface carrée d'environ 50 km de côté autour de Pontivy. Une trentaine d'échantillons ont été prélevés à l'Ouest de cette zone dans la région comprise entre Quimper et Quimperlé. Les mesures de susceptibilité ont été effectuées avec l'appareil à induction de M. Thellier ([2]), à l'Observatoire du Parc Saint-Maur. Elles portent sur une masse de 200 g séchée à l'air et tamisée, pour les sols, et sur une masse voisine de 200 g pour les roches compactes.

Les échantillons de schiste présentent une susceptibilité massique comprise entre 8 et $18.10^{-6}$ u. e. m. et les échantillons de granite une susceptibilité massique comprise entre 5 et $14.10^{-6}$ u. e. m., résultats en accord avec les valeurs généralement observées pour les roches sédimentaires et cristallines acides. En ce qui concerne les sols, les mesures montrent que la susceptibilité varie avec le lieu et la profondeur du prélèvement. Pour étudier la variation de la susceptibilité de la couche superficielle, des prélèvements de 20 cm d'épaisseur ont été effectués en des stations distantes d'environ 1 km disposées suivant un certain nombre d'itinéraires. Les susceptibilités des échantillons recueillis se présentent de la manière suivante : itinéraire Pontivy-Pluméliau-Locminé, susceptibilité massique des échantillons successifs (évaluée en $10^{-6}$ u. e. m.) : 156, 134, 98, 446, 79, 157, 410, 350, 21, 487, 226, 601, 582, 1685, 723, 460, 798, 722, 210, 58, 64.

Si la susceptibilité de la couche superficielle du sol varie d'une station à l'autre, les valeurs observées sont, dans l'ensemble, nettement supé-

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 584 et **233**, 1951, p. 82.

([2]) *Thèse Fac. Sciences*, Paris, 1938.

rieures à celles que l'on trouve pour les roches compactes, voisines de la surface, rencontrées sur le même itinéraire.

Lorsque l'on reporte les lieux de prélèvement sur une carte géologique, on constate que la susceptibilité de la couche superficielle du sol est, en moyenne, plus grande au-dessus des schistes qu'au-dessus des granites : pour 108 prélèvements effectués au-dessus des schistes briovériens, on trouve une valeur moyenne $\chi = 330.10^{-6}$ u. e. m., tandis qu'au-dessus des granites, 28 prélèvements donnent une valeur moyenne $\chi = 83.10^{-6}$ u. e. m.

Des carrières ouvertes ou des travaux de terrassement m'ont permis d'étudier, dans une douzaine de cas, la variation de la susceptibilité du sol avec la profondeur du prélèvement. J'ai toujours constaté que la couche supérieure, d'une épaisseur inférieure à 30 cm, présente la susceptibilité maxima. En général, la susceptibilité diminue brutalement quand on passe de cette couche superficielle aux couches inférieures comme le montre la série de prélèvements suivante :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profondeur (cm)........ | 0–20 | 20–40 | 40–60 | 60–80 | 80–100 | 100–120 | 120–140 |
| $\chi(10^{-6}$ u. e. m.)........ | 612 | 36 | 28 | 26 | 19 | 14 | 14 |

Quelques mesures effectuées sur des échantillons provenant d'autres régions de France permettent de penser que, d'une manière générale, la couche superficielle du sol présente une susceptibilité appréciable, supérieure à celle des roches peu magnétiques qu'elle recouvre.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'acide citrique dans les Algues marines.* Note de M. **Paul Creac'h**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'acide citrique a déjà été caractérisé dans divers tissus de nombreux végétaux : on le trouve non seulement dans les feuilles (choux, salades, épinards), les tubercules (pomme de terre), les racines (carotte) et les fruits des Phanérogames, mais encore dans les Cryptogames (psalliote, citromycès, levures) et chez diverses bactéries.

Kylin (¹) ayant recherché l'acide citrique dans une seule algue, *Desmarestia viridis*, l'y décela au taux de 0,22 % du poids sec.

S'agissait-il d'un cas particulier en relation avec un pH vacuolaire exceptionnellement bas (pH 0,78 à 1,8) ou d'un fait constant chez les Algues?

Afin d'élucider ce problème nous avons analysé une quarantaine d'algues selon la technique suivante :

Sitôt après la récolte, les exemplaires sont rapidement rincés, essorés, pesés (prise d'essai de 30 g et prélèvement d'une partie aliquote pour déterminer le

(¹) *Förh. Kgl. Fysiograf. Sällsk. i Lund.*, 14, 1944, p. 1-13.

poids sec), puis placés dans un flacon B. E. contenant 100 cm³ de HCl 2,5 N et 2 g d'acide trichloracétique. Ils peuvent ainsi, sans inconvénient, séjourner quelque temps à la température du laboratoire. Le contenu des flacons est alors homogénéisé et le volume complété à 250 cm³ avec de l'eau distillée. Le dosage de l'acide citrique s'effectue en double sur 100 cm³ de liquide après centrifugation.

On pratique une première neutralisation avec AmOH au 1/4 en présence de papier de tournesol. Le précipité éventuellement formé est éliminé car il ne contient pas d'acide citrique. On ajoute ensuite deux gouttes de phénol phtaléine et AmOH jusqu'à coloration nettement rose (pH 9); on suit alors la méthode de Peynaud ([2]) : l'acide citrique est précipité par $BaCl_2$ en milieu hydro-alcoolique; le précipité est lavé, acidifié par $H_2SO_4$, et le milieu ramené à pH 3,2 à l'aide d'un tampon. L'ensemble est soumis à une oxydation permanganique ménagée à la température de l'ébullition; l'acétone formé est purifié, redistillé et dosé par iodométrie au moyen de solutions N/100. Deux équivalents d'iode consommés correspondent à un équivalent d'acide citrique.

L'analyse des algues calcaires a nécessité une adaptation de cette technique. Après broyage et séchage, une prise d'essai de 6 g est dissoute dans HCl 2,5 N. La fraction insoluble est éliminée et le dosage de l'acide citrique commence par l'oxydation directe de ce liquide tamponné à pH 3,2; le reste des opérations s'effectue comme il est indiqué ci-dessus.

Voir dans le tableau suivant, quelques-uns de nos résultats exprimés en milligrammes d'acide citrique pour 100 g de tissu sec.

De nos résultats on peut conclure :

1° La présence d'acide citrique a été notée dans l'ensemble des algues marines étudiées, à des taux variant de 6 à 145 mg pour 100 g de tissu sec chez les Chlorophycées, de 24 à 747 mg chez les Rhodophycées et de 20 à 1470 mg chez les Phéophycées.

2° Les taux les plus élevés ont été rencontrés chez les Phéophycées et, en particulier, chez les Fucacées.

3° Les différents tissus d'une même algue n'ont pas la même teneur en acide citrique.

4° Un polymorphisme du thalle correspond également à des variations du pourcentage en acide citrique.

5° Les tissus jeunes sont moins riches que ceux des algues arrivées à maturité.

6° Nous n'avons enregistré aucune relation d'une part entre le pH des tissus frais, leur teneur en cendres, l'alcalinité des cendres et, d'autre part, leur pourcentage en acide citrique.

---

([2]) *Ann. Chim. Anal.*, 28, 1946, p. 127-135.

7° Enfin, l'acide malique actuellement à l'étude paraît être, lui aussi, un constituant normal des tissus des algues.

*Chlorophycées.*

| | |
|---|---|
| *Ulva Lactuca* (L) Le Jol | 55 |
| *Enteromorpha compressa* (L.) Grev | 145 |
| *Codium tomentosum* Stack | 6 |
| *Codium adhaerens* (Cabr.) Agar | 130 |

*Phéophycées.*

| | |
|---|---|
| *Halopteris scoparia* (L.) Sauv | 34 |
| *Himanthalia elongata* (L.) Setch. : | |
| Thalle jeune sans réceptacles | 1094 |
| Réceptacles immatures | 777 |
| *Laminaria saccharina* Lamx. : | |
| Stipe | 52 |
| Fronde | 102 |
| *Laminaria digitata* (L.) Lamx. : | |
| Stipe | 137 |
| Fronde | 431 |
| *Saccorhiza bulbosa* de la Pyl. : | |
| Stipe | 133 |
| Fronde | 74 |
| *Desmarestia ligulata* Lamx | 179 |
| *Fucus platycarpus* Thur | 1470 |
| *Fucus vesiculosus* ♀ L | 883 |
| *Fucus serratus* ♂ L | 1298 |
| *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol | 934 |
| *Pelvetia canaliculata* Dec. et Thur | 570 |
| *Halydris siliquosa* Lyngb | 59 |
| *Cystoseira ericoides* Agar. forme jeune | 20 |
| *Cystoseira fibrosa* Agar. fructifié | 1094 |
| *Dictyota dichotoma* Lamx | 78 |

*Rhodophycées.*

| | |
|---|---|
| *Gelidium attenuatum* Thur. : | |
| Forme jeune | 273 |
| Avec tétraspores | 597 |
| *Gelidium latifolium* Thur. et Born | 178 |
| *Gelidium sesquipedale* Thur. : | |
| ♀ à maturité | 569 |
| Sans appareil de reproduction | 371 |
| *Lithothamnium calcareum* Pall | 28 |
| *Tenarea tortuosa* Esper | 24 |
| *Corallina officinalis* L | 58 |
| *Jania rubens* (L.) Lamx | 59 |
| *Chondrus crispus* Stack. : | |
| Forme à thalle étroit | 107 |
| Forme à thalle étalé | 251 |
| *Gigartina mamillosa* Agar | 747 |
| *Rhodymenia palmata* Grev. forme jeune | 64 |
| *Plocamium coccineum* Lyngb. : | |
| Avec tétraspores | 62 |
| ♀ à maturité | 80 |
| *Halopytis incurvus* (Hud.) Batt | 125 |
| *Laurencia pinnatifida* Lamx. forme jeune | 39 |

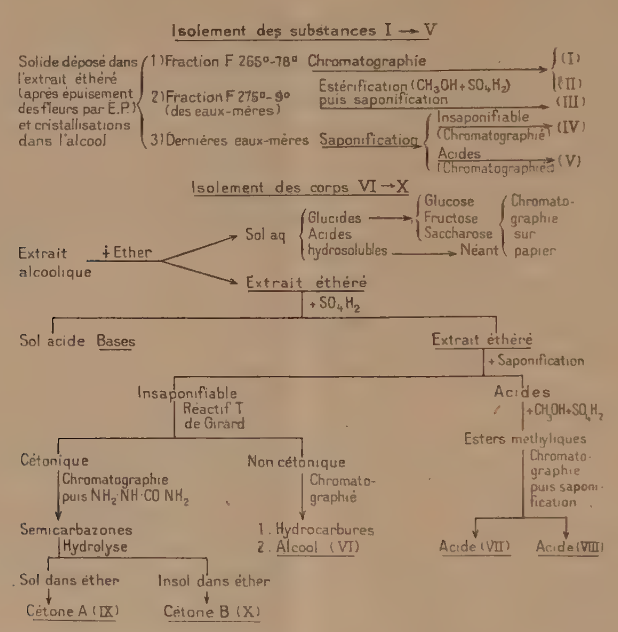
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur quelques constituants des fleurs de* Forsythia. Note (*) de MM. **Antoine Sosa** et **Victor Plouvier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons isolé des fleurs de *Forsythia* 10 substances cristallisées, incolores : *composés aliphatiques* (alcool $C_{21}H_{44}O$, acide $C_{20}H_{38}O_2$); *stéroïdes :* alcools tri et pentaoxygénés ($C_{26}H_{40}O_5$ et $C_{27}H_{46}O_5$), acides-alcools-trioxygénés ($C_{26}H_{42}O_3$ et $C_{27}H_{44}O_3$), deux cétones A et B; acides-alcools *triterpéniques*, etc., $C_{30}H_{48}O_4$ et $C_{36}H_{58}O_4$ dont le dernier est le constituant prépondérant. Le glucose, le fructose et le saccharose ont été identifiés.

(*) Séance du 27 octobre 1952.

L'étude de la composition chimique des fleurs de *Forsythia* est assez récente ([1]).

Jusqu'à présent les auteurs s'étaient surtout attachés à l'étude des constituants pigmentés. Néanmoins lors de nos premières recherches nous avons remarqué l'existence chez les fleurs de *Forsythia intermedia Zab.* de nombreux composés incolores dont les propriétés et le mode de préparation (*voir* schémas) vont être ici succinctement indiqués (le détail paraîtra dans un prochain mémoire). D'autre part la microchromatographie de partage sur papier nous a révélé le *glucose*, le *fructose* et le *saccharose* mais pas d'acides hydrosolubles libres (non volatils).




Parmi les dix corps que nous avons isolés (*voir* figure), deux ont été trouvés et séparés à l'état libre par chromatographie sur $O_3Al_2$ (I) et (II), alors que les autres ont été obtenus après saponification, traitement avec le réactif T de Girard et Sandulesco, etc. Le constituant prépondérant est l'acide-alcool non saturé à réaction de Noller positive (I) (*voir* plus loin). Celui-ci est éluable de l'alumine avant l'alcool stérolique pentaoxygéné (II) qui l'accompagne : F 314°, $C_{27}H_{46}O_5$.

De la fraction cétonique brute nous avons obtenu par chromatographie, transformation en semicarbazones, hydrolyse, fractionnement par l'éther et cristallisations, deux cétones stéroliques : (A) soluble (F 254°) (IX), (B) insoluble (F 312°) (X).

---

([1]) A. Sosa et V. Plouvier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 266; V. Plouvier et A. Sosa, *ibid.*, p. 273; Kuhn et Löw, 1949; Moewus, 1950.

De l'insaponifiable non cétonique chromatographié nous avons obtenu : 1° des hydrocarbures (F 40-49°); 2° un alcool aliphatique saturé, F 75°, $C_{21}H_{43}(OH)$ (VI). 3° un alcool stérolique trioxygéné, F 316°, $C_{26}H_{40}O_3$ (IV). Les substances (IV) et (II) donnent la réaction de Liebermann, mais celle du chlorure de thionyle est seulement donnée par le composé trioxygéné (IV). IV et II sont tous deux fortement retenus par l'alumine.

Quant aux acides insolubles dans l'eau isolés, nous pouvons les classer en trois groupes : 1° un acide aliphatique saturé, F 76°, $C_{19}H_{37(39)}$—$CO_2H$ (VII); 2° deux acides-alcools stéroïdiques trioxygénés, non saturés : F 315°, $C_{25}H_{40}(OH)$—$CO_2H$ (VIII); F 279°, $C_{26}H_{42}(OH)$—$CO_2H$ (III); 3° deux acides-alcools tétraoxygénés : (V) triterpénique, F 301°, $C_{29}H_{44}O(OH)$—$CO_2H$; (I) F 289°; $[\alpha]_D^{18}$ +63°,4, $C_{35}H_{56}O(OH)$—$CO_2H$, non saturé et à réaction de Noller positive. Ce dernier corps présente quelques analogies avec l'acide ursolique ($C_{30}H_{48}O_3$) mais s'en différencie : 1° par la plus grande insolubilité de (I); 2° par l'abaissement produit dans le point de fusion du mélange.

Le rendement obtenu est très faible pour les substances (VI), (IV), (II), (VII), (V), et surtout pour les cétones A (IX) et B (X).

On ignore le rôle physiologique de tous ces constituants dont l'étude sera poursuivie dans la mesure des quantités obtenues.

Composés isolés et analyse (%, moyennes). — A. *Alcools aliphatique et stéroïdiques :* $C_{21}H_{44}O$ (VI) : F 75°; C 80,81; H 14,16; P; M. 338; calculé, C 80,69, H 14,19; P. M. 312,56. Acétate, F 56°.

$C_{26}H_{40}O_3$ (IV) : F 316°. C 77,67; H 10,06; calculé, C 77,95; H 10,07; P. M. 400,58. Acétate, F 272°.

$C_{27}H_{46}O_5$ (II) : F 314°. C 72,05; H 10,18; calculé, C 71,96; H 10,29; P. M. 450,65. Acétate, F 178°.

B. *Acide aliphatique et acides-alcools stéroliques et triterpéniques :* $C_{20}H_{38}O_2$ (VII) : F 76°. C 77,65; H 12,17; P. M. 312; calculé, C 77,36; H 12,34; P. M. 310,50. Ester méthylique, F 62°. Sel de Na, F 234°.

$C_{26}H_{42}O_3$ (VIII) : F 315°. C 77,47; H 10,64; P. M. 403; Calculé, C 77,56; H 10,52; P. M. 402,59. Sel de Na, F 325°.

$C_{27}H_{44}O_3$ (III) : F 279°. C 77,90; H 10,54; P. M. 464; Calculé, C 77,83; H 10,64; P. M. 416,62. Acétate, F 291°. Sel de Na, F 310° (déc.).

$C_{30}H_{46}O_4$ (V) : F 301°. C 76,70; H 9,94; calculé, C 76,55; H 9,85; P. M. 470,66. Acétate, F 273°.

$C_{36}H_{58}O_4$ (I) : F 289°. $[\alpha]_D^{18}$ + 63,4°; $[\alpha]_V^{18}$ + 73,3° (pyr.). Très peu soluble dans les solvants organiques sauf dans la pyridine. C 77,97; H 10,43; P. M. 514; calculé, C 77,93; H 10,54; P. M. 554,82. Sel de Na : F 280°. Monoacétate : F 299°. C 76,66; H 9,85; calculé C 76,46; H 10,13.

PÉDOLOGIE. — *Action comparée du 2-méthyl 4-chlorophénoxyacétate de sodium (M. C. P. A.) sur le développement de l'*Azotobacter *dans divers sols.* Note de

M<sup>lle</sup> **Georgette Vindard**, MM. **Philippe Daste** et **Robert Longchamp**, présentée par M. Roger Heim.

Aux doses habituelles de la pratique agricole, l'action du M. C. P. A. sur le développement de l'*Azotobacter* a manifesté de larges variations, suivant la nature des sols.

Depuis quelques années, l'usage d'hétéroauxines désherbantes est entré dans la pratique agricole courante. L'utilisation de ces produits a déjà fait l'objet d'études nombreuses en ce qui concerne les réactions qu'ils provoquent chez les végétaux cultivés. En revanche, leur action sur les microorganismes du sol capables de fixer l'azote et d'en assurer l'assimilation par les plantes ne semble pas avoir été étudiée de façon systématique.

Nous avons été amenés, au cours du printemps 1952, à effectuer des titrages d'*Azotobacter* dans les sols de deux champs d'expérience traités par la M. C. P. A. (sel de sodium de l'acide 2-méthyl 4-chlorophénoxyacétique) à la dose de 2 kg/ha. Dans les deux champs, certaines parcelles reçurent le désherbant sous forme liquide en pulvérisation, tandis que d'autres furent saupoudrées avec le produit solide. Des parcelles non traitées servirent de témoins.

Les deux séries d'expériences ont été réalisées simultanément à quelques kilomètres l'une de l'autre (Rethel et Avançon), afin que les conditions climatiques soient identiques dans les deux cas. Seules différaient les compositions physicochimiques de ces deux sols : un dosage gravimétrique du calcium (CaO) a donné, par exemple, 26 g à Avançon et 42 g à Rethel pour 100 g de terre sèche.

Trois semaines après le traitement, l'évaluation de la teneur des sols en *Azotobacter* fut pratiquée par la « méthode des grains », consistant à ensemencer des plaques de silico-gel à la mannite [1] avec 50 grains de terre, puis à dénombrer ceux donnant lieu à une colonie d'*Azotobacter*. Les résultats, rapportés à 100 grains, ont été consignés dans la figure ci-dessous.

Dans l'essai réalisé à Rethel, le M. C. P. A., tant en poudrage qu'en pulvérisation, a été sans influence sur la teneur du sol en *Azotobacter*. Une étude statistique indique que les très légères différences enregistrées ne sont pas significatives.

A Avançon, au contraire, le M. C. P. A., utilisé sous forme solide, n'a manifesté aucune action; on constate, par contre, une très forte dimi-

---

(1) Ph. Daste et R. Heller, *Rev. Gén. Bot.*, 58, 1951, p. 393-412.

nution de la teneur du sol en *Azotobacter* dans la parcelle traitée par pulvérisation. Cette diminution est de l'ordre de 30 %.

Ainsi, utilisé aux mêmes doses, ce même produit peut être sans action sur l'*Azotobacter* dans certains cas et, dans d'autres, manifester des influences fortement inhibitrices.

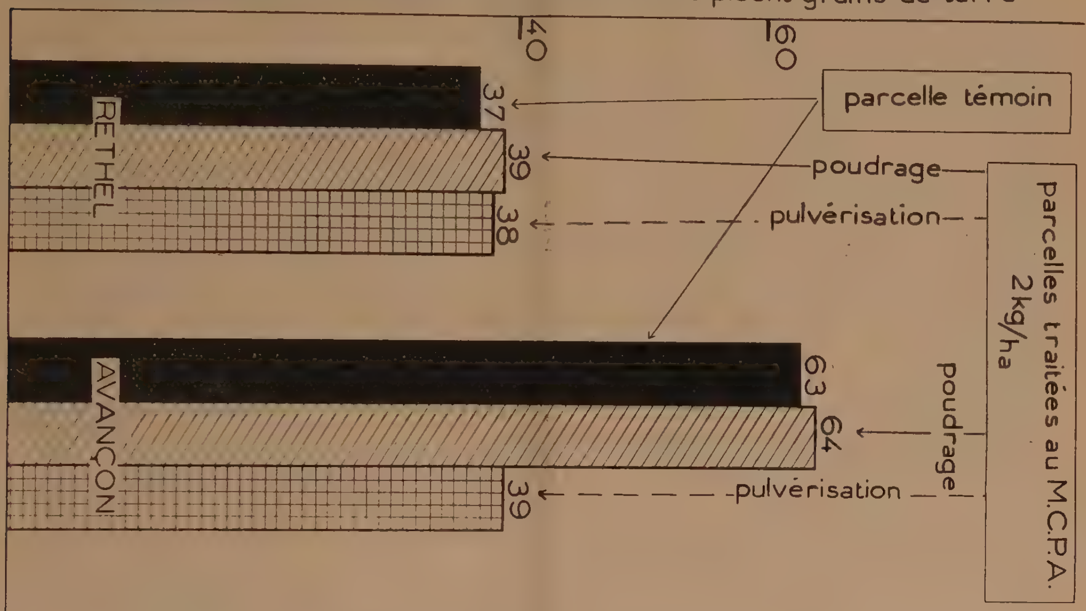



Diagramme résumant l'action comparée du M. C. P. A. en pulvérisation et en poudrage, sur l'*Azotobacter* dans deux sols différents.

L'action variable du M. C. P. A. sur l'*Azotobacter* suggère plusieurs hypothèses : soit qu'il existe des races d'*Azotobacter* manifestant une sensibilité plus ou moins grande vis-à-vis de ce produit, soit que la constitution physicochimique du sol modifie l'action de l'herbicide (ne serait-ce que par une fixation de ce dernier par les colloïdes humiques), soit, enfin, que la microflore locale constitue un facteur de perturbation, en détruisant le désherbant. Audus a montré, par exemple, que *Bacterium globiforme* peut métaboliser le 2.4 D [2].

Il n'en reste pas moins vrai que, vis-à-vis du M. C. P. A., la sensibilité du « sol considéré comme un organisme vivant » (Pochon et Tchan), présente de larges variations qu'il serait intéressant d'étudier systématiquement. Une telle étude pourrait apporter au surplus des éclaircissements sur d'autres variations, également de grande amplitude, manifestées par certaines Céréales à l'égard des désherbants [3].

---

(2) L. J. Audus, *Nature* (London), 1950, p. 166-356.

(3) Gautheret, Longchamp et Roy, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 861 ; 232, 1951, p. 111.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur le rôle des odontoblastes dans l'élaboration des dents radulaires.* Note (*) de MM. **Manfred Gabe** et **Marcel Prenant**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude cytologique et histochimique de la gaine radulaire des Mollusques montre que les odontoblastes forment les dents radulaires par un processus de sécrétion et non par chitinisation superficielle.

La formation des dents radulaires a donné lieu à de nombreuses discussions. Certains auteurs [Trinchese ([1]), Rücker ([2]), Bloch ([3]), Rottmann ([4]), Schnabel ([5]), Sollas ([6]), Pruvot-Fol ([7])] admettent la « chitinisation » superficielle des odontoblastes et leur renouvellement périodique. Pour d'autres [Rössler ([8]), Beck ([9]), Prenant ([10])] la formation des dents serait due à la sécrétion, par les odontoblastes, d'une substance fondamentale qui diffuserait hors des cellules; les odontoblastes seraient des éléments permanents.

Des recherches sur la gaine radulaire des Mollusques, qui portent, à l'heure actuelle, sur 100 espèces environ, nous ont permis de rassembler un certain nombre d'arguments en faveur de la seconde hypothèse.

Certaines constatations négatives, que nous avons pu faire, ne sont pas en accord avec la première conception.

Nous n'avons pu saisir la moindre traduction morphologique de la prétendue « chitinisation ». Les odontoblastes hauts et étroits, comme les « odontophytes », apparaissent avec des limites parfaitement nettes; la question de leur nature syncytiale ne saurait être posée et il n'existe aucun signe de dégénérescence nucléaire ou cytoplasmique. Aucune affinité tinctoriale des cytoplasmes n'autorise l'hypothèse d'une chitinisation diffuse; les noyaux sont toujours parfaitement délimités et nous n'avons jamais vu d'entraînement de « substance granulaire nucléaire » [Pruvot-Fol ([7])] hors du noyau.

---

(*) Séance du 27 octobre 1952.

([1]) *Anatomia e fisiologia della Spurilla neapolitana*, Bologna, 1878.

([2]) *Ber. Ges. Natur. u. Heilk., Giessen*, 22, 1883, p. 207.

([3]) *Jenaische Z. Naturw.*, 31, 1896, p. 350.

([4]) *Z. Wiss. Zoologie*, 70, 1902, p. 236.

([5]) *Z. Wiss. Zoologie*, 74, 1903, p. 616.

([6]) *Quart. J. micr. Sci.*, 51, 1907, p. 115.

([7]) *Arch. Zool. exp. gén.*, 65, 1926, p. 209.

([8]) *Z. Wiss. Zoologie*, 41, 1885, p. 447.

([9]) *Jenaische Z. Naturw.*, 48, 1912, p. 41.

([10]) *Bull. Soc. Zool. France*, 1926, p. 492.

L'hypothèse de la chitinisation des odontoblastes entraîne évidemment celle de leur renouvellement. Or, nous n'en avons jamais vu d'indice. Même chez les Mollusques à odontoblastes hauts et étroits, les techniques cytologiques montrent toujours des différences très nettes entre le coussinet d'odontoblastes et la région de transition vers l'épithélium supérieur, région interprétée par certains auteurs comme zone d'odontoblastes en voie de différenciation. Quant aux « odontophytes » des Pulmonés et des Opisthobranches, l'étude de plusieurs centaines de pièces ne nous a montré aucune image ni d'hypertrophie cellulaire, ni de fusion des petites cellules du fond de la gaine, ni de fragmentation de l'« odontophyte » situé au contact de l'épithélium inférieur.

Les traductions morphologiques d'une activité sécrétoire des odontoblastes sont, au contraire, faciles à mettre en évidence.

Même les méthodes topographiques montrent, surtout dans les grands odontoblastes (« odontophytes ») des Euthyneures, des inclusions dont toutes les affinités tinctoriales sont les mêmes que celles des dents de la première rangée. Des aspects identiques existent chez les Mollusques à odontoblastes hauts et étroits; nous avons pu mettre en évidence, chez les Prosobranches et chez les Céphalopodes, des images de sécrétion aussi nettes que celles dont nous avons signalé [11] l'existence chez le Dentale.

La réaction nucléale montre, dans certains cas, des particularités des structures nucléaires qui pourraient traduire une intervention du noyau dans la sécrétion.

Le chondriome des odontoblastes évoque de près celui d'une cellule glandulaire; l'abondance des chondriocontes de base et surtout l'accumulation de chondriocontes courts et flexueux, ainsi que de mitochondries, dans la région apicale, sont en faveur d'une sécrétion et non d'une « chitinisation ». De même, la forme et la disposition des corps de Golgi autorisent à comparer les odontoblastes à des cellules glandulaires.

Les méthodes histochimiques, enfin, établissent de façon indiscutable la part prise par les odontoblastes et par l'épithélium supérieur dans la formation des dents. L'absence de calcium ou de fer figuré dans les dents de la première rangée va de pair avec l'absence de ces métaux dans les odontoblastes; nous en avons toujours trouvé dans les cellules de l'épithélium supérieur situées en regard des premières dents minéralisées. Le cas des Opisthobranches céphalaspides [12] illustre l'intervention de l'épithélium supérieur dans l'accumulation, au sein des dents, de matières organiques. En effet, les dents radulaires d'*Acera bullata* Müll., de *Philine aperta* L. et de *Runcina coronata* Quatref. contiennent, à partir de la

---

(11) M. Gabe et M. Prenant, *Arch. Zool. exp. gén.*, 86, 1950, p. 487.

(12) M. Gabe et M. Prenant, *Bull. Labor. marit. Dinard*, 37, 1952, p. 13.

première rangée, un glucide Hotchkiss-positif différent du glycogène. Un produit doté des mêmes propriétés histochimiques existe dans les odontoblastes. Chez *Bulla striata* Brug. et chez *Haminea navicula* de Costa, les odontoblastes ne contiennent pas de glucides Hotchkiss-positifs; les dents de la première rangée en sont également dépourvues et l'apparition de ces composés dans les dents radulaires se fait en regard d'une zone de l'épithélium supérieur qui en est particulièrement riche.

Dans l'ensemble, l'étude de la gaine radulaire des Mollusques au moyen des techniques cytologiques et histochimiques actuelles conduit à considérer l'hypothèse de la formation des dents par « chitinisation » superficielle des odontoblastes comme dépourvue de base objective; elle apporte, au contraire, des arguments en faveur de la sécrétion, par les odontoblastes, de produits qui diffusent hors des cellules.

GÉNÉTIQUE. — *Sur le polychromatisme de populations de* Sphæroma serratum *le long des côtes d'Irlande*. Note de M. **Henri Hoestlandt**, présentée par M. Louis Fage.

Des recherches récentes ont permis d'interpréter génétiquement cinq types structuraux de coloration et deux mutants colorés parmi les populations de *Sphæroma serratum* (Fabricius) des côtes de Bretagne; les diverses populations se différencient par les fréquences respectives des mutants ([1]). Des recherches similaires furent effectuées en 1951 dans le Boulonnais, à la limite continentale nord de cette espèce méridionale; les Sphéromes s'y caractérisent par une diminution du polychromatisme limité à trois types structuraux (*albicans*, *discretum* et *lunulatum*) avec une quasi-uniformité de fréquence des mutants pour une côte rocheuse de 35 km de longueur ([2]).

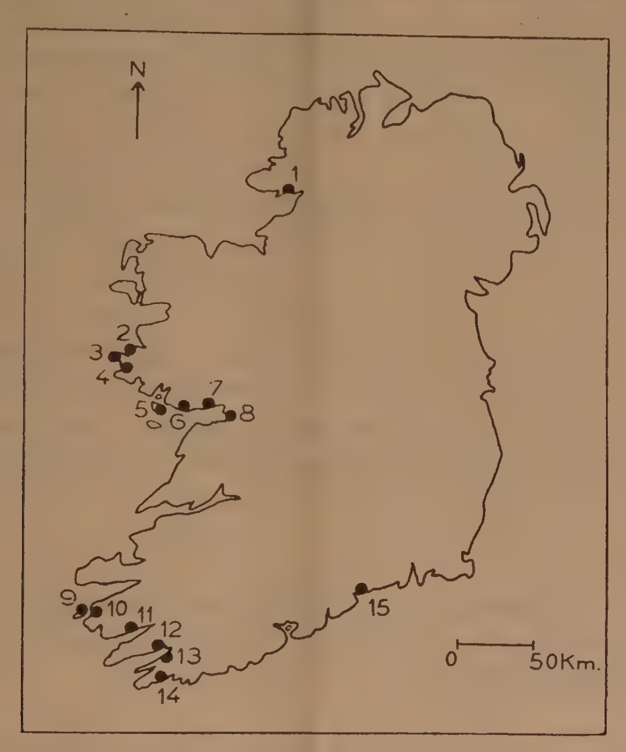
En 1952, nous avons poursuivi nos recherches vers le Nord, en dehors du continent, sur les côtes d'Irlande où l'espèce avait été antérieurement signalée ([3]). L'Irlande s'apparente géologiquement à la Bretagne dont elle a été séparée d'abord à la fin du Tertiaire puis définitivement au cours du Quaternaire. Le climat irlandais subit, comme celui de la Bretagne, l'action des eaux relativement tièdes de l'Atlantique-nord (influence du Gulf Stream), ce qui explique la permanence d'éléments lusitaniens dans la flore ou la faune de sa côte atlantique. Nous avons recherché *Sphæroma serratum* en 70 stations réparties sur l'ensemble du littoral irlandais, mais nous n'avons trouvé l'espèce qu'en 15 d'entre elles, localisées sur la côte atlantique depuis le Nord-Nord-Ouest (station n° 1) jusqu'au Sud (station n° 15); 13 000 Sphéromes

([1]) Ch. Bocquet, Cl. Levi et G. Teissier, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 871 et 1004; *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-297.

([2]) H. Hoestlandt et G. Teissier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 667.

([3]) W. M. Tattersal, *Proc. R. Irish Acad.*, n° 43, 1912, 6 pages.

furent examinés. L'habitat sous blocs rocheux ou galets, la dimension des grands exemplaires, l'absence d'espèce voisine dans les mêmes logements rapprochent écologiquement ces Sphéromes de ceux de Bretagne et les




éloignent de ceux du Boulonnais. On retrouve les divers types structuraux de Bretagne, *albicans* A, *discretum* D, *lunulatum* L, *signatum* S, sauf *ornatum*, ainsi que les deux mutants colorés *rubrum* R et *aurantiacum* Au. Dans le tableau suivant, qui donne les effectifs et la fréquence en pour cent des divers génotypes, les numéros des stations correspondent aux points chiffrés de la carte.

| Station. | Effectif. | A. | D. | L. | S. | R. | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Inver Bay | 1 409 | 0,2 | 92,3 | 7,3 | – | – | – |
| 2. Renvyle Point | 1 142 | 41,6 | 58,2 | – | – | – | – |
| 3. Cleggan Bay | 669 | 34,9 | 65,0 | – | – | – | – |
| 4. Ardbear Bay | 441 | 41,0 | 58,9 | – | – | – | – |
| 5. Gorumna Island | 485 | 90,5 | 9,4 | – | – | – | – |
| 6. Travore Bay | 619 | 61,7 | 35,0 | 0,6 | 2,5 | – | – |
| 7. Barna | 897 | 47,9 | 43,3 | 1,4 | 6,3 | 1,0 | – |
| 8. Ardfry | 1 194 | 25,1 | 55,1 | 15,7 | 2,3 | 1,6 | – |
| 9. Valentia Island | 207 | 50,7 | 49,2 | – | – | – | – |
| 10. Reenard Point | 729 | 19,7 | 80,2 | – | – | – | – |
| 11. Kenmare River | 817 | 21,9 | 78,0 | – | – | – | – |
| 12. Seal Harbour | 685 | 48,4 | 49,3 | 2,1 | – | – | – |
| 13. Relane Point | 1 162 | 16,6 | 73,5 | 7,9 | – | 1,8 | – |
| 14. Schull Harbour | 1 086 | 60,4 | 36,0 | 3,4 | – | – | – |
| 15. Dungarvan Harbour | 1 147 | 38,2 | 52,8 | – | – | 6,0 | 2,8 |

On remarque la présence constante des deux types A et D dans toutes les populations examinées, mais sans variations régulières du type D depuis le Nord jusqu'au Sud. Le pourcentage très élevé de la station la plus nordique (n° 1) en D est inconnu en France; il en est de même pour le haut pourcentage de la station n° 5 en A. Dans la moitié des stations étudiées, on ne trouve que A et D alors que toutes les stations françaises connues possèdent au minimum trois types. Le type L est surtout localisé dans les baies profondes et le type S est limité à la baie de Galway (stations n^os 6, 7, 8). Les fréquences des L, S, R et A sont comparables à celles de France. Il y a lieu de signaler également des captures isolées (un S dans chacune des deux stations n^os 2 et 13 et un R dans chacune des deux stations n^os 1 et 14) sans pouvoir en donner dès maintenant une explication.

En résumé, par leur polychromatisme génétique, les populations actuellement connues des Sphéromes d'Irlande se rapprochent plus des populations similaires de Bretagne que de celles du Boulonnais, mais avec une tendance très nette vers un faible polychromatisme limité aux deux principaux types structuraux (*albicans* et *discretum*).

BIOLOGIE. — *Déterminisme de la pigmentation chez* Acrida turrita *L.* (*Insecte orthoptéroïde*). Note de M. **Pierre Joly**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Acrida turrita* L. présente un polymorphisme chromatique très important, la pigmentation de l'adulte ou des larves pouvant aller du vert uniforme intense au jaune paille également uniforme en passant par toute une gamme d'intermédiaires montrant souvent des panachures vertes et jaunes. Il existe également dans la nature des individus gris-cendré. Ce polymorphisme chromatique a fait l'objet d'études de la part de divers auteurs et spécialement de Ergene [1] qui a récemment montré, après bien d'autres d'ailleurs, que le facteur déterminant du type de pigmentation d'un animal est la couleur du substrat sur lequel il vit. D'autre part, j'ai pu établir [2] que chez certains Acridiens le déterminisme du type pigmentaire est contrôlé par les *corpora allata*. Il m'a semblé intéressant d'examiner s'il en est de même chez *Acrida turrita*.

Pour éprouver cette possibilité, des larves d'*Acrida turrita* des stades II et III ont été recueillies dans la nature (dans le jardin de l'Institut scientifique chérifien à Rabat) et élevées en cage. Le fond des cages et une partie des parois étaient beige ou grisâtre et elles contenaient un gros

---

(1) *Z. Vergleich. Physiol.*, 34, 1952, p. 69-74.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 1951, p. 1362-1366.

bouquet d'herbe verte fréquemment renouvelé. Les cages étaient installées sur une terrasse dominant le jardin où les larves ont été recueillies. Dans ces conditions, il a été constaté que ces larves, qu'elles aient été vertes ou jaunes au moment de leur récolte, ne changent pas de pigmentation, du moins au cours des deux ou trois premières mues à partir de leur mise en captivité.

Une vingtaine de larves jaune paille des stades II et III ont été recueillies dans la nature et ont reçu chacune une implantation intra-abdominale de *corpora allata* puis ont été élevées dans les conditions définies précédemment, en compagnie d'un nombre à peu près double de larves de même provenance, de même teinte et de même âge, qui leur ont servi de témoins. Les *corpora allata* utilisés dans cette expérience provenaient d'individus adultes de l'un ou l'autre sexe et d'espèces très variées (*Aiolopus thalassinus* F., *Anacridium ægyptium* L., *Chorthippus apicalis* H. S., *Œdaleus decorus* Germ., *Œdipoda* sp., *Stenobothrus palpalis* Uv.).

Au bout d'un délai variant de quelques jours à deux semaines, j'ai pu constater que le sang des porteurs d'implanta avaient pris une teinte verte le plus souvent très intense sans que l'animal ait mué, tandis que le sang des témoins restait jaune ambré. La couleur du sang dans tous les cas a été examinée par ponction, mais le plus souvent le changement de couleur est observable à travers le tégument : les membranes articulaires laissent voir la teinte verte du sang, quant aux sclérites, la superposition de leur couleur propre et de celle du sang donne une teinte grisâtre difficile à définir mais très caractéristique.

Dès la première mue qui a suivi l'opération et qui s'est produite 4 à 12 jours après, les animaux à sang vert ont montré une pigmentation tégumentaire identique à celle des animaux verts recueillis dans la nature alors que les témoins restaient parfaitement semblables à ce qu'ils étaient au début de l'expérience, c'est-à-dire jaune paille.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par I. Weed Pfeiffer sur *Melanoplus differentialis* et par moi-même sur *Locusta migratoria*. Dans les trois cas, l'animal réagit par la production de pigment vert, mais la signification de ce pigment n'est pas toujours claire.

Chez *Melanoplus*, la production de pigment vert induite par l'implantation de *corpora allata* semble limitée au sang; quant au changement de la pigmentation tégumentaire, il est difficile à interpréter; en effet, dans cette espèce, la larve et l'adulte ont des pigmentations très différentes. Or l'implantation de *corpora allata* perturbant la métamorphose (comme le montre la production d'adultoïdes à ailes réduites), il est difficile de dire si les changements pigmentaires sont dus à l'action directe de l'implantat ou à son action sur la métamorphose.

Chez *Locusta*, j'ai obtenu non seulement l'apparition de pigment vert dans le sang, mais aussi dans le tégument. Mais chez cet animal, la larve et l'adulte

ont aussi des pigmentations très différentes et, de plus, chacun de ces stades est dimorphe et peut se présenter sous la phase grégaire ou solitaire qui n'ont pas la même couleur. Les implantations agissant certainement sur la métamorphose et peut-être sur le déterminisme des phases, il est impossible de conclure à une action directe sur la pigmentation.

Chez *Acrida*, au contraire, il n'existe aucun dimorphisme de phase et, d'autre part, la larve et l'adulte présentent rigoureusement la même pigmentation. De plus, j'ai opéré sur des animaux très jeunes, de sorte que les troubles éventuels de la métamorphose ne pouvaient en aucune manière se faire sentir. *Acrida* présente seulement le dimorphisme de couleur (vert ou beige) que l'on rencontre chez un très grand nombre d'Orthoptères (Acridiens, Ensifères, Mantides, etc.). L'action directe des *corpora allata* sur l'apparition de la pigmentation verte semble dans ce cas indiscutable. Le mécanisme naturel serait donc le suivant : un stimulus optique (vue du substrat vert) parvient au cerveau qui, par une sorte de réflexe, modifie l'activité des *corpora allata*; enfin le nouvel équilibre humoral ainsi réalisé induit la formation ou le dépôt de pigment vert dans le sang et dans le tégument.

Cet enchaînement de processus aboutissant à l'adaptation chromatique de l'animal n'est pas sans analogie avec les phénomènes homologues connus chez les Vertébrés. Il est vraisemblable que ce mécanisme est très répandu chez les Orthoptères (*s. s.*).

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature de la sérum-albumine de Cheval préparée par cristallisation en milieu alcalin.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Pérez**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La sérum-albumine de Cheval préparée par cristallisation en milieu alcalin est constituée d'une albumine peu soluble et de globuline.

L'étude de la solubilité de l'albumine préparée par cristallisation en milieu alcalin a montré que celle-ci est constituée par un mélange dans lequel domine une fraction albuminique peu soluble [1]. Nous avons vu, d'autre part [2], que ces cristaux ne sont ni des cénapses lipidoprotéidiques, ni des complexes glucidoprotéidiques et leur teneur en cendres négligeable montre que ce ne sont pas, non plus, des combinaisons métalloprotéidiques. Il paraît donc vraisemblable que ces cristaux sont constitués par un mélange de protéides. Pour essayer de déterminer la nature des compo-

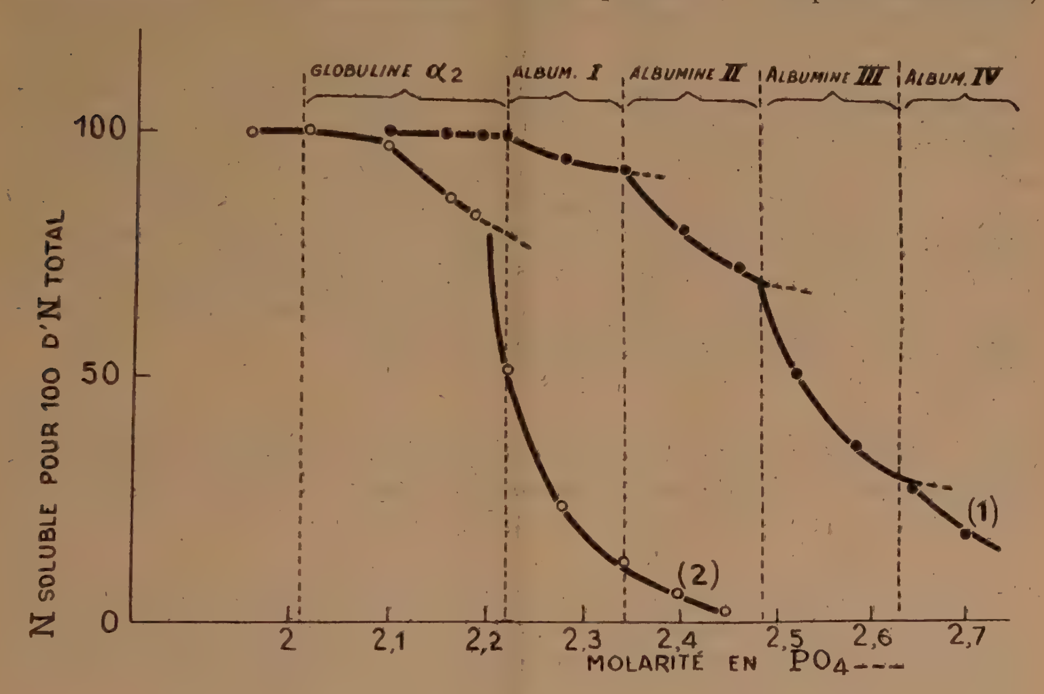
---

(*) Séance du 27 octobre 1952.

[1] J. J. Pérez, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 980.

[2] J. J. Pérez, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 915.

sants de ce mélange, nous avons étudié, comparativement, les solubilités de l'albumine alcaline et de l'albumine acide (³) en fonction de la concentration saline. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de Roche et Derrien (⁴) dans laquelle on mesure la solubilité des protéides sériques en fonction de quantités croissantes d'un mélange équimoléculaire de phosphates mono et dipotassiques dont le pH est 6,5. D'après ces auteurs,




les divers constituants protéidiques du sérum précipiteraient entre des limites de concentration en phosphates bien déterminées. La courbe de solubilité d'un mélange de protéides serait formée d'autant de segments que le mélange renferme de constituants. Les résultats que nous avons ainsi obtenus avec l'albumine acide et l'albumine alcaline sont représentés sur la figure. Les molarités en phosphates sont portées en abscisses et les solubilités en ordonnées. En outre, on a noté, en haut du graphique, les concentrations en phosphates correspondant aux fractions protéidiques identifiées par Roche et Derrien. L'examen de ces courbes confirme que l'albumine alcaline (courbe 2) est constituée en majeure partie par une fraction peu soluble, l'albumine I, de l'albumine acide (courbe 1). Elle montre, en outre, que l'albumine alcaline contient une quantité impor-

(³) Rappelons que nous désignons par « albumine alcaline » l'albumine préparée par cristallisation en milieu alcalin et purifiée par plusieurs cristallisations, et par « albumine acide » celle préparée par cristallisation en milieu acide.

(⁴) DERRIEN, *Thèse de Sciences*, Marseille, 1946.

tante de globuline α (et, parfois, de globuline β). La présence de globuline dans les cristaux d'albumine alcaline est d'ailleurs confirmée par l'immunochimie : du sérum de Lapin antisérum de Cheval épuisé par de l'albumine de Cheval [préparée par cristallisation en milieu acide et purifiée par dix cristallisations (5)] précipite encore nettement avec de l'albumine alcaline recristallisée dix fois en milieu alcalin. La présence de globuline dans les cristaux d'albumine n'est d'ailleurs pas un fait exceptionnel, puisque les albumines cristallisées en milieu acide en renferment également. Mais, au contraire de ce qui se passe en milieu alcalin, il suffit de quelques cristallisations pour les éliminer complètement. Sans parler d'un complexe, qui paraît peu probable, d'albumine et de globuline, il semble, néanmoins, que ces deux protéides s'entraîneraient mutuellement plus facilement en milieu alcalin qu'en milieu acide. Le fait qui paraît surtout à retenir est que la cristallisation en milieu alcalin sépare facilement, des albumines totales, une fraction peu soluble qui est sans doute à rapprocher de l'albumine dépourvue de glucides isolée par Mac Meekin (6).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les esters hydrosolubles de la choline. La glycérylphosphorylcholine.* Note de Mme **Marthe Diament**, M. **Ernest Kahane** et Mlle **Jeanne Lévy**, présentée par M. Maurice Javillier.

Nous caractérisons la glycérylphosphorylcholine parmi les constituants des vésicules séminales de Rat; Schmidt, Thannhaüser et leurs collaborateurs la caractérisent dans le pancréas autolysé de Bœuf et dans le foie d'Agneau. Contrairement à ces auteurs, il ne nous paraît pas légitime de généraliser et d'identifier dans tous les cas la « choline hydrosoluble combinée » à la glycérylphosphorylcholine.

L'hypothèse d'un précurseur hydrosoluble de la choline a été émise par Hunt dès 1899, à la suite d'expériences de biochimie extractive. Elle a été fertile, puisqu'elle l'a conduit à la découverte de l'activité pharmacologique de l'acétylcholine. Hunt n'avait cependant pas lieu de voir, dans l'acétylcholine, un produit naturel, capable de libérer de la choline *post mortem*. A la suite des travaux de Lœwi, Dale et Dudley, Kapfhammer et Bischoff, Nachmansohn, etc., l'*acétylcholine* fut comprise parmi les constituants de nombreux organismes, mais sa présence n'est pas assez générale et son taux n'est jamais assez élevé pour que son hydrolyse rende compte de l'enrichissement progressif en choline de nombreux extraits animaux et végétaux.

---

(5) Après cinq cristallisations en milieu acide, l'albumine est dépourvue de globulines décelables immunochimiquement (E. A. Kabat et M. Heidelberger, *J. Exp. Med.*, 66, 1937, p. 229).

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3393.

Nous avons montré que cet enrichissement est un phénomène général, précoce et rapide. C'est ainsi que, contrairement aux données classiques, le sperme ne contient originellement que des traces de choline libre; le taux de celle-ci s'accroît par l'action d'un enzyme de la prostate sur un substrat hydrosoluble de la sécrétion séminale (1). En améliorant notre mode opératoire et nos méthodes de dosage, nous avons montré que de nombreux extraits aqueux d'organismes animaux et végétaux, d'organes, de tissus, de sécrétions, convenablement fixés, sont capables de libérer de la choline par hydrolyse chimique (acide ou alcaline) ou enzymatique (prostate, intestin, etc.). Nous déterminons le taux de la choline libérable par différence en dosant la choline de l'extrait aqueux primitif, puis celle de l'extrait hydrolysé (2).

Le caractère général de l'existence *d'un ou de plusieurs* précurseurs hydrolysables de la choline, représentant ce que nous avons appelé la *choline hydrosoluble combinée* (CHC), était ainsi solidement établi.

Parmi ces précurseurs, figure la *glycérylphosphorylcholine* (GPC), caractérisée en 1933 par Contardi et Ercoli (3) comme terme intermédiaire de la dégradation de la lécithine, puis par nous, en 1944, dans le produit d'action du broyat d'intestin sur la lécithine de l'œuf (4). *Nous avons retrouvé la* glycérylphosphorylcholine *comme constituant des vésicules séminales de Rat*, par le mode opératoire suivant :

Extrait aqueux par défécation ferrique; évaporation et reprise à l'alcool; purification par précipitation à l'acétone; adsorption en solution méthylique sur gel de silice; élution à l'eau; précipitation d'un ferrichlorure. Analyse C % : 14,17; N % : 2,10; P % : 4,79; C/N : 7,88; P/N : 1,03 (Calculé pour GPC : C/N : 8; P/N : 1).

Ce résultat est important, parce qu'il est en apparente contradiction avec celui de Lundquist (5) qui extrait, à partir du sperme, la *phosphorylcholine*. Nous sommes donc fondés à nous montrer réservés, avant d'assimiler, sur la base de quelques identifications, la *totalité* de la CHC à la GPC, bien que nos travaux apportent des arguments sérieux à l'appui de la thèse selon laquelle la GPC compterait parmi les constituants de nombreux tissus.

Schmidt, Thannhaüser et leurs collaborateurs (6) assimilent la CHC et

(1) E. Kahane et Jeanne Lévy, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2186.
(2) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 642 et 747.
(3) *Biochem. Z.*, **261**, 1933, p. 275.
(4) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 432.
(5) *Acta Physiol. Scand.*, **13**, 1947, p. 322.
(6) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 523; *Fed. Proc.*; **8**, 1949, p. 249; *J. Biol. Chem.*, **197**, 1952, p. 601.

la GPC. Après avoir caractérisé, comme King et Aloisi (7), la GPC parmi les produits d'autolyse du pancréas de Bœuf, puis dans l'extrait aqueux de foie d'Agneau, ils comptent comme GPC les résultats obtenus dans l'application d'une méthode de dosage par différence, ne se distinguant de la nôtre que par des détails, notamment par la technique de déprotéinisation.

On est d'autant plus en droit d'être exigeant à ce sujet qu'il a déjà été trouvé, outre l'acétylcholine et la GPC, plusieurs esters hydrolysables de la choline dans les extraits biologiques : esters sinapique (Moutarde blanche), propionique (*Viscum album*), sulfurique (*Aspergillus sydowi*), sphingosine-phosphorique (foie et placenta de Bovidés).

Une autre raison d'être circonspect est le rôle biologique qui peut être attribué à certains de ces esters. C'est ainsi que les variations de la CHC, que nous constatons au cours de l'inanition et de certains états carencés (8), nous paraissent témoigner en faveur de son intervention dans le métabolisme des lipides. Si elle est composée de plusieurs esters distincts, il y a lieu de se demander à qui appartient ce rôle physiologique : à la seule GPC, à un autre ester de la choline ou à la totalité de la CHC dosée ? Tout en reconnaissant l'intérêt de la contribution apportée par Schmidt, Thannhaüser et leurs collaborateurs, nous attendons de nouvelles confirmations avant de toujours assimiler la CHC à la GPC.

Deux conditions nous paraissent nécessaires pour que cette généralisation soit permise. La première est que la caractérisation de la GPC porte sur un nombre assez grand de cas particuliers et que ceux-ci soient assez divers. La seconde est qu'elle porte sur la totalité ou sur un pourcentage élevé du précurseur.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action inhibitrice du galactose dans l'analyse du saccharose par la saccharase de la levure.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'hydrolyse du saccharose par la saccharase de la levure est fortement inhibée par la galactose. Cette inhibition est fonction croissante de la concentration du galactose et fonction décroissante de la teneur en saccharose.

Nous avons montré, dans une précédente Note (1), que l'addition de galactose à des solutions de saccharose, apporte un retard considérable au dédoublement de ce sucre par la saccharase de la levure. C'est ainsi qu'en ajoutant

(7) *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 470.

(8) E. Kahane et Jeanne Lévy, *Arch. Sc. Physiol.*, 4, 1950, p. 185.

(1) A. de Grandchamp-Chaudun et M.-Th. Moreau, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 552.

10 g % de galactose à une solution de saccharose à 4,8 g % sur laquelle on fait agir une saccharase extraite de la levure par la technique de Sumner, la vitesse d'inversion est divisée par 5,6 alors que, dans les mêmes conditions de concentrations, le glucose et le fructose ne ralentisent le phénomène que dans les rapports 1,7 et 1,9 respectivement.

Nous nous sommes proposé d'étudier : 1° l'influence de doses croissantes de galactose opposées à une même quantité de saccharose; 2° l'influence du pourcentage initial du saccharose pour une même dose de galactose. Le volume de liqueur diastasique, inchangé d'une expérience à l'autre, a été déterminé de telle manière que la réaction présente une phase assez longue de vitesse constante.

Voici, à titre d'exemple, quatre séries d'expériences relatives à des concentrations de saccharose de 2 g, 3,75 g, 7,50 et 10 g % en présence de doses de galactose égales à 0 g, 1,25 g, 2,50 g et 5 g %. Nous donnons seulement, dans les tableaux ci-dessous, les résultats correspondant aux quatre ou cinq premières heures de la réaction; mais nous avons vérifié que, dans tous les cas, l'hydrolyse est totale et que la quantité de substrat qui reste en solution quand la vitesse commence à décroître, ne semble pas modifiée par la présence du galactose.

| Temps (demi-heures). | Poids de saccharose hydrolysé dans 100 cm³ de solution (en grammes). | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Gal. = 0. | Gal. = 1,25 %. | Gal. = 2,50 %. | Gal. = 5 %. |
| **I. — *Saccharose :* 2 g %. $t = 12°C$.** | | | | |
| 1........... | 0,17 | 0,09 | 0,06 | – |
| 2........... | 0,36 | 0,19 | 0,13 | 0,07 |
| 3........... | 0,54 | 0,28 | 0,20 | – |
| 4........... | 0,73 | 0,38 | 0,26 | 0,14 |
| 5........... | 0,91 | 0,47 | 0,33 | – |
| 6........... | 1,10 | 0,57 | 0,40 | 0,20 |
| 7........... | (1,27) | 0,68 | 0,46 | – |
| 8........... | (1,42) | 0,78 | 0,52 | 0,27 |

Les chiffres entre parenthèses correspondent à la phase logarithmique.

| Temps (demi-heures). | Gal. = 0. | Gal. = 1,25 %. | Gal. = 2,50 %. | Gal. = 5 %. |
|---|---|---|---|---|
| **II. — *Saccharose :* 3,75 g %. $t = 17°C$.** | | | | |
| 1........... | 0,20 | 0,12 | 0,09 | – |
| 2........... | 0,42 | 0,26 | 0,20 | 0,10 |
| 3........... | 0,63 | 0,39 | 0,31 | – |
| 4........... | 0,85 | 0,53 | 0,42 | 0,21 |
| 5........... | 1,06 | 0,67 | 0,52 | – |
| 6........... | 1,28 | 0,80 | 0,63 | 0,31 |
| 7........... | 1,50 | 0,94 | 0,74 | – |
| 8........... | 1,71 | 1,07 | 0,84 | 0,42 |
| 10........... | 2,14 | 1,34 | 1,06 | 0,53 |
| 12........... | 2,58 | 1,62 | 1,29 | 0,63 |

| Temps (demi-heures). | Poids de saccharose hydrolysé dans 100 cm³ de solution (en grammes). Gal. = 0. | Gal. = 1,25 %. | Gal. = 2,50 %. | Gal. = 5 %. |
|---|---|---|---|---|
| **III. — *Saccharose* : 7,50 g %. $t = 15°$C.** | | | | |
| 1 | 0,18 | 0,13 | 0,10 | – |
| 2 | 0,38 | 0,27 | 0,21 | 0,13 |
| 3 | 0,57 | 0,40 | 0,32 | – |
| 4 | 0,77 | 0,54 | 0,43 | 0,27 |
| 5 | 0,96 | 0,68 | 0,53 | – |
| 6 | 1,16 | 0,83 | 0,64 | 0,41 |
| 7 | 1,36 | 0,97 | 0,75 | – |
| 8 | 1,55 | 1,10 | 0,86 | 0,56 |
| 10 | 1,94 | 1,37 | 1,08 | 0,70 |
| 12 | 2,32 | 1,66 | 1,30 | 0,84 |
| **IV. — *Saccharose* : 10 g %. $t = 13°$C.** | | | | |
| 1 | 0,16 | 0,13 | 0,10 | – |
| 2 | 0,34 | 0,27 | 0,22 | 0,15 |
| 3 | 0,52 | 0,41 | 0,34 | – |
| 4 | 0,69 | 0,55 | 0,45 | 0,31 |
| 5 | 0,87 | 0,69 | 0,56 | – |
| 6 | 1,05 | 0,84 | 0,68 | 0,47 |
| 7 | 1,24 | 0,98 | 0,79 | – |
| 8 | 1,43 | 1,13 | 0,98 | 0,64 |

La vitesse moyenne d'hydrolyse, lorsqu'on passe de la liqueur contenant le seul saccharose aux solutions renfermant 1,25 g, 2,50 g et 5 g % de galactose, est divisée par

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,9 | 2,7 | 5,2 | (Saccharose = 2 g %) |
| 1,6 | 2,1 | 4,0 | ( » = 3,75 g %) |
| 1,4 | 1,8 | 2,8 | ( » = 7,50 g %) |
| 1,2 | 1,5 | 2,1 | ( » = 10 g %) |

Le retard augmente donc, comme on devait s'y attendre, avec la dose de galactose, mais sans lui être proportionnel. D'autre part, l'action inhibitrice observée est d'autant plus importante que la liqueur soumise à l'hydrolyse renferme moins de saccharose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le glycogène de* Bacillus megatherium. Note de MM. **Cormac Barry**, **Raymond Gavard**, **Gérard Milhaud** et **Jean-Paul Aubert**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le glycogène extrait de *B. megatherium* s'apparente par toutes ses propriétés aux glycogènes déjà connus d'origine diverse. L'étude de la constitution a porté sur les propriétés physiques (poids moléculaire et viscosité) et sur les propriétés chimiques (« blue value », mesures potentiométriques, action de la β-amylase et dosage des groupes terminanx par la méthode au périodate et par méthylation).

Dans un précédent travail ([1]), l'un de nous a montré l'existence, chez *B. megatherium*, de deux types de polyosides : l'un capsulaire formé de glucose et de galactose, l'autre interne de type glycogénique. Les études sur le glycogène bactérien étant assez restreintes, le présent travail a pour objet d'étudier la constitution du glycogène isolé de *B. megatherium* et de le comparer aux autres glycogènes connus.

PRÉPARATION DU POLYOSIDE. — A. *Traitement préalable des microbes.* — Les bactéries sont cultivées selon la méthode décrite précédemment ([1]). Le polyoside capsulaire, qui doit être éliminé avant l'extraction du glycogène, est extrait par des traitements répétés à l'eau bouillante ([1]).

B. *Extraction du polyoside.* — Les bactéries, débarrassées du polyoside capsulaire, sont traitées par la méthode de Curran et Evans ([2]) : broyage mécanique avec de la poudre de verre, puis extraction à l'hydrate de chloral à 80°. Le polyoside brut est purifié par la méthode de Sevag ([3]) et dialyse. A partir de 55 g de microbes secs, on obtient 1,3 g d'un produit blanc (95,6 % de sucres réducteurs après hydrolyse, 0,16 % d'azote, 7 % d'humidité).

ÉTUDE DU POLYOSIDE. — A. *Propriétés physiques.* — Le produit se présente sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau froide et donnant des solutions fortement opalescentes. Pour un produit contenant 10 % d'humidité $[\alpha]_D^{20} = +173°$ ($c = 0{,}25$ %, $l = 1$). Viscosité dans la soude normale $\eta_{sp}/c = 0{,}86$ $c = 0$. Le poids moléculaire déterminé par la méthode à l'acide dinitrosalicylique est supérieur à 180 000.

B. *Propriétés chimiques.* — 1° *Constituants.* — Le glucose est le seul constituant décelable par chromatographie sur papier d'un hydrolysat du polyoside.

2° « *Blue value* ». — Avec l'iode le polyoside donne une coloration rouge acajou. Lorsqu'on essaie de déterminer la « blue value » par la méthode de Mac Cready et Hassid ([4]) avec les concentrations habituelles, on n'obtient qu'une teinte jaune pâle ne donnant lieu à aucune absorption.

3° *Mesures potentiométriques.* — On n'observe pas de formation de complexe avec l'iode, la courbe obtenue est la courbe classique donnée par le glycogène.

4° *Action de la β amylase.* — Avec la β amylase de blé, le pourcentage de dégradation varie de 43 à 46 %.

5° *Détermination des groupes terminaux.* — La méthode au périodate indique un pourcentage de groupes terminaux de 9 ± 1 %. La méthyla-

---

([1]) J. P. AUBERT, *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 864.

([2]) *J. Bact.*, 43, 1942, p. 125.

([3]) *Biochem. Z.*, 273, 1934, p. 419.

([4]) *J. Amer. Soc.*, 65, 1943, p. 1154.

tion du produit est faite par action du sodium et de l'iodure de méthyle dans l'ammoniac liquide (5) [méthoxyl : 41,7 %, $\eta_{sp}/c = 0,17$, $c = 0$, $[\alpha]_D^{20} = +206°$ (dans le chloroforme)], et le dosage des méthylglucoses séparés par chromatographie sur papier, indique : 9,8 % de tétraméthylglucose, 62,7 % de triméthylglucose, 22,3 % de diméthylglucose, et 5,7 % de monométhylglucose.

*Conclusion.* — Par ses propriétés physiques : $[\alpha]_D^{20} = +173°$ (produit à 10 % d'humidité), poids moléculaire élevé, et par ses propriétés chimiques : pas de formation de complexe avec l'iode, pourcentage de dégradation en maltose par la β amylase de 43-46 %, et détermination des groupes terminaux par la méthode au périodate ou par méthylation (respectivement 9 et 9,8 %), le glycogène extrait de *B. megatherium* s'intègre parmi les glycogènes déjà connus (6).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Excrétion de porphyrines par la levure en anaérobiose.* Note (*) de M. **Piotr P. Slonimski**, transmise par M. Jacques Duclaux.

La levure normale et le mutant à déficience respiratoire (« petite colonie ») excrètent des porphyrines en anaérobiose, mais non en aérobiose. Cette excrétion est vraisemblablement due à la déviation de la biosynthèse du cytrochrome *c*.

Les remaniements de la constitution enzymatique de la levure dus, soit à la mutation « petite colonie », soit à la prolifération en absence d'oxygène, ont été décrits précédemment (1). Ces remaniements portant surtout sur les hémoprotéines, il nous a paru intéressant de voir s'ils sont accompagnés de variations du métabolisme des porphyrines libres : Schaeffer (2) a, en effet, observé un trouble de ce métabolisme au cours de la croissance anaérobie de *B. cereus*.

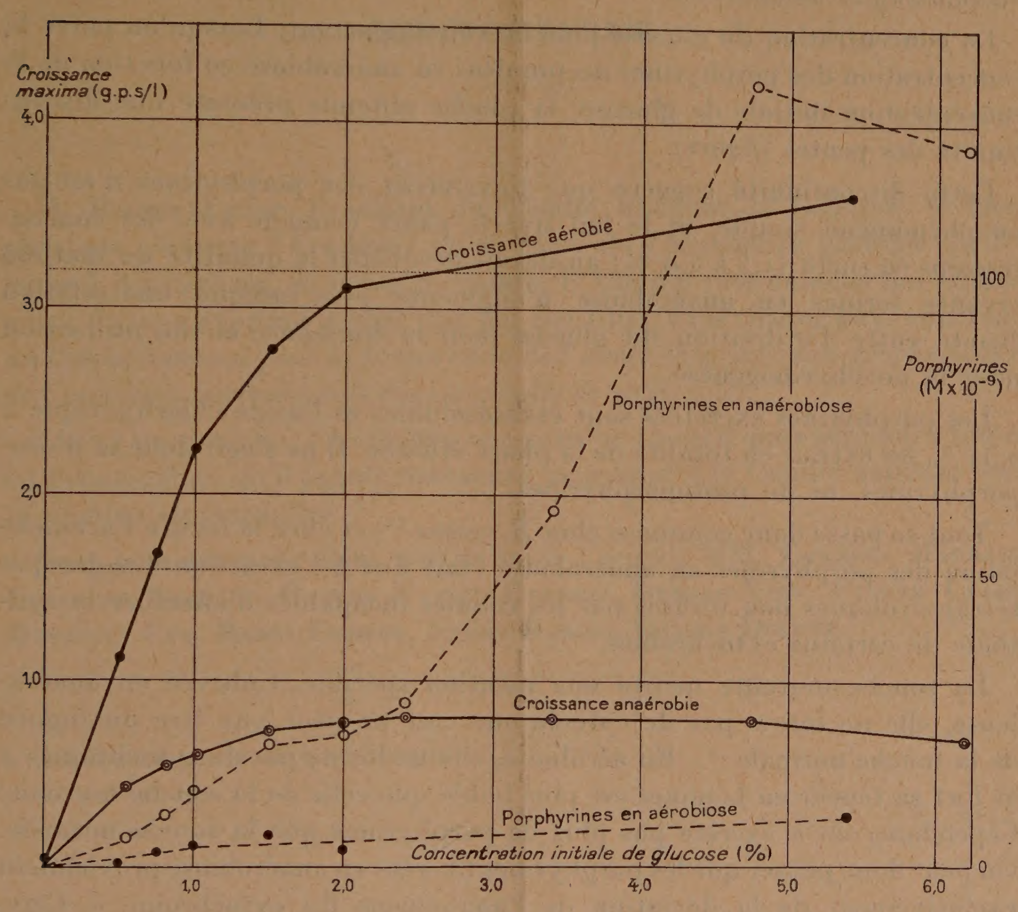
Nos expériences ont porté sur les souches 59 R (normale) et 59 RA (mutante) de *Saccharomyces cerevisiæ* (3). Les dosages des porphyrines ont été effectués en comparant l'absorption dans l'ultraviolet des porphyrines formées par la levure avec celle de l'hématoporphyrine synthétique. Ces dosages sont faits soit directement sur les liquides de culture, soit après extraction à l'éther-HCl.

---

(5) K. Freudenberg, E. Plankenhorn et H. Boppel, *Ber.*, 71, 1938, p. 2435 et 2505.
(6) D. J. Bell et D. J. Manners, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3641.

(*) Séance du 20 octobre 1952.
(1) P. Slonimski et B. Ephrussi, *Ann. Inst. Pasteur*, 77, 1949, p. 47; B. Ephrussi et P. Slonimski, *Bioch. et Bioph. Acta.*, 6, 1950, p. 256; P. Slonimski et H. Hirsch, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 741, 914.
(2) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 381.
(3) B. Ephrussi, H. Hottinguer et A. M. Chimenes, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 351.

Lorsqu'on cultive la levure normale ou mutante en anaérobiose, on constate dans le milieu de culture une forte accumulation de porphyrines dont la concentration peut atteindre les valeurs de 1 à $1,5.10^{-7}$ M.




Croissance et accumulation des porphyrines en fonction de la concentration en glucose du milieu de culture. Levure 59 R.

Dans les mêmes conditions, mais en aérobiose, l'accumulation de porphyrines est très faible et ne dépasse pas la concentration de $0,15.10^{-7}$ M. Puisque le rendement de croissance est supérieur en présence d'oxygène, *le rapport porphyrines formées : levure formée est de 15 à 20 fois plus grand en anaérobiose qu'en aérobiose.* L'accumulation des porphyrines a lieu également en absence de multiplication cellulaire lorsque la levure est incubée à l'abri de l'oxygène dans du tampon phosphate glucosé; elle est, au contraire, négligeable au cours de l'incubation aérobie. L'absence d'accumulation de porphyrines en aérobiose n'est due ni à leur adsorption, ni à leur dégradation ultérieure. Les quantités de porphyrines libérées en anaérobiose dans le milieu complet contenant une forte dose d'extrait de

levures Difco et dans les milieux synthétiques sont sensiblement égales; l'addition de riboflavine n'influence pas le phénomène, contrairement à ce que Stich et Eisgruber ([4]) ont trouvé pour la « coproporphyrine » de *Saccharomyces annamensis*.

La concentration du glucose joue un rôle important. Lorsqu'on porte la concentration des porphyrines accumulées en anaérobiose en fonction de la concentration initiale de glucose, la courbe obtenue présente une discontinuité des pentes (*figure*).

Cette discontinuité suggère que l'excrétion des porphyrines n'est pas un phénomène simple, et le fait que le palier coïncide avec les concentrations en sucre (1,5 à 2,0 %) au-dessus desquelles la quantité de matière vivante formée en anaérobiose n'augmente plus indique une relation étroite entre l'utilisation du glucose pour la croissance et son utilisation pour la porphyrinogénèse.

Les porphyrines excrétées sont étherosolubles et l'acide chlorhydrique à 0,54 % les extrait en totalité de la phase éthérée. Il ne s'agit donc ni d'uroporphyrines, ni de protoporphyrines.

Tout se passe donc comme si chez *B. cereus* ([2]) et chez la levure l'accumulation des porphyrines en anaérobiose était due à l'excrétion des groupes tétrapyrroliques non utilisés par les cellules incapables d'effectuer la synthèse de certains cytochromes.

La souche mutante mérite une mention spéciale. Cultivée en anaérobiose, elle ne forme pas de cytochrome *c* et ne peut pas être distinguée de la souche normale ([5]). En aérobiose, elle ne forme pas de cytochromes *a* et *b* et sa teneur en hémines est plus faible que celle de la souche normale. Cependant, elle n'excrète pas plus de porphyrines que la souche normale. On peut donc penser que les porphyrines libérées en anaérobiose proviennent exclusivement de la déviation de l'anabolisme du cytochrome *c*. Cette hypothèse rend compte également de la différence observée par Schaeffer ([2]) entre *B. cereus* et *E. coli* et est appuyée par les résultats récents de Paul ([6]) qui pense que le groupe prosthétique du cytochrome *c* est un isomère de l'hématohématine, et que la porphyrine libre qui en dérive est l'hématoporphyrine.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

---

([4]) *H. S. Z. Physiol. Chem.*, 287, 1951, p. 19.

([5]) P. Slonimski, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 375.

([6]) K. G. Paul, *Acta Chem. Scand.*, 3, 1949, p. 1178; 4, 1950, p. 239.

## COMITÉ SECRET.

---

M. **Pierre Lejay**, Président du Comité national de Géodésie et Géophysique, informe l'Académie qu'au cours de l'Assemblée générale qu'il a tenue à Amsterdam, au début d'octobre, le Conseil international des Unions scientifiques a exprimé le vœu que soit constitué, dans chaque pays adhérent, un *Comité national pour la préparation de l'année internationale géophysique et de l'opération internationale des Longitudes de* 1957-1958.

Sur sa proposition, l'Académie constitue un Conseil qui s'adjoindra toutes les personnalités qu'il jugera nécessaire pour former le Comité national dont la création est demandée.

Sont nommés pour faire partie de ce Conseil, MM. **Charles Maurain**, **Louis de Broglie**, **Gaston Fayet**, **Georges Durand-Viel**, **Pierre Lejay**, **Donatien Cot**, **Raoul Combes**, **André Danjon**, **Gaston Dupouy**.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

---

## *ERRATA*

(*Comptes rendus* du 7 juillet 1952.)

Note présentée le 30 juin 1952, de M. *Jean Barraud* et M[lle] *Claire Pierrée*, Anticathodes filiformes : application à la diffraction des rayons X par les cristaux :

Page 73, 6e ligne en remontant, *au lieu de* diagramme, *lire* diaphragme.

(*Comptes rendus* du 20 octobre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *André Charrueau*, Formules matricielles relatives aux complexes linéaires et aux faisceaux de complexes linéaires :

Page 862, 13e ligne, *au lieu de* d'un complexe spécial double, *lire* du complexe spécial double.